Über das Verhalten von Aluminiumboranat und verwandten Stoffen gegenüber neutralen und anionischen Donatoren

W. Ulrich Neumeier

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555227_0004

Über das Verhalten von Aluminiumboranat und verwandten Stoffen gegenüber neutralen und anionischen Donatoren

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

W. Ulrich Neumeier

aus

München

Oktober 1958

Berichterstatter: Prof. Dr. -Ing. E. Wiberg

Tag der mündlichen Prüfung: 26. NOV. 1958

Dem Andenken meiner Brüder
Fritzwilm Neumeier, stud. phil.,
Hansjörg Neumeier, stud. rer. nat.,

gewidmet

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Leitung von Herrn Prof. Dr. E. Wiberg in der Zeit von Januar 1957 bis Juni 1958 angefertigt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. E. Wiberg

möchte ich an dieser Stelle für seine stets hilfsbereite Unterstützung meinen aufrichtigen Dank aussprechen.

Inhaltsübersicht

Seite

A. Aufgabenstellung 1

B. Beschreibung der Ergebnisse 5

I) Umsetzung von Aluminiumboranat mit Neutralbasen 5
1) Das System $Al(BH_4)_3/O(C_2H_5)_2$ 5
2) Das System $Al(BH_4)_3/OC_4H_8$ 5
3) Leitfähigkeitsmessungen an den Systemen $Al(BH_4)_3/O(C_2H_5)_2$ und $Al(BH_4)_3/OC_4H_8$ 6
4) Das System $Al(BH_4)_3/N(CH_3)_3$ 7

II) Umsetzung von Aluminiumboranat mit Metallsalzen MeX 7
1) Reversible Anlagerung von $Al(BH_4)_3$ an MeX ($X^- = F^-$, Cl^-, CN^-, BH_4^- oder AlH_4^-) 8
a) Allgemeine Eigenschaften der Komplexe $Me[Al(BH_4)_3X]$ 8
b) Einfluss des Ionencharakters auf die Gleichgewichtslage der Komplexbildung 9
c) Einfluss der Ionengrösse auf die Geschwindigkeit der Komplexbildung 10
d) Sonderfall $X^- = H^-$ 11
e) Zerfallsreaktionen der Komplexe $Me[Al(BH_4)_3X]$ 11
2) Reaktion von $Al(BH_4)_3$ mit MeX unter Austausch der Liganden BH_4^- und X^- 12
a) $X^- = OH^-$ 13
b) $X^- = NH_2^-$ 13
c) $X^- = CH_3^-$ 13

III) Umsetzung von Aluminiumtrimethyl mit Metallsalzen MeX . . 14
1) X^- = Halogenid, z. B. Br^- 14
2) $X^- = MeH_4^-$, z. B. BH_4^- 14

IV) Umsetzung von Berylliumboranat mit Metallsalzen MeX 14
1) X^- = Halogenid, z. B. Br^- 15
2) $X^- = MeH_4^-$, z. B. BH_4^- 15

V) Zusammenfassung der Abschnitte I - IV 15
1) Aufstellen von Strukturformeln 15
a) Struktur des $Al(BH_4)_3$ 15
b) Struktur der Additionsverbindungen $Al(BH_4)_3 \cdot nR$ . . . 17
c) Struktur der Komplexverbindungen $Me[Al(BH_4)_3X]$ 19

Seite

α) X^- = Halogenid, OH^-, NH_2^-, CH_3^- 19
β) X^- = H^- (Sonderfall Hydrid) 21
γ) X^- = MeH_4^- 21

2) Zusammenfassende Betrachtung der Komplexverbindungen des Aluminiums 22
3) Komplexbildung bei anderen Boranaten als $Al(BH_4)_3$ 23
4) Technische Anwendbarkeit der gefundenen Ergebnisse 23

C. Beschreibung der Versuche 25

1) Arbeitsmethodik 25
a) Stocksche Hochvakuumapparatur 25
b) Apparatur zur Darstellung flüchtiger Boranate aus Lithiumboranat und Metallchlorid 27
c) Apparatur zur Umsetzung von Aluminiumboranat mit Metallsalzen 28
d) Gerat zur konduktometrischen Titration in Diäthyläther 29
e) Analysenmethoden 31

2) Darstellung der Ausgangsstoffe 32

3) Umsetzung von Aluminiumboranat mit Neutralbasen 33

Versuch 1: Umsetzung von $Al(BH_4)_3$ mit $O(C_2H_5)_2$ im Molverhältnis 1:1 33
Versuch 2: Umsetzung von $Al(BH_4)_3$ mit $O(C_2H_5)_2$ im Molverhältnis 1:2 34
Versuch 3: Verdrängen des $O(C_2H_5)_2$ aus dem bei Versuch 2 erhaltenem Ätherat durch THF 35
Versuch 4: Umsetzung von $Al(BH_4)_3$ mit THF im Molverhältnis 1:1 36
Versuch 5: Darstellung von $Al(BH_4)_3 \cdot$THF und Umsatz desselben mit weiterem THF 36
Versuch 6: Darstellung von $Al(BH_4)_3 \cdot 2$ THF aus $Al(BH_4)_3$ und überschüssigem THF 37
Versuch 7: Pyrolyse von $Al(BH_4)_3 \cdot 2$ THF 37
Versuch 8: Konduktometrische Titration von $Al(BH_4)_3$ mit THF in $O(C_2H_5)_2$ 39
Versuch 9: Konduktometrische Titration von $Al(BH_4)_3$ mit $O(C_2H_5)_2$ in THF 40
Versuch 10: Umsetzung von $Al(BH_4)_3$ mit $N(CH_3)_3$ im Molverhältnis 1:1 41

Seite

4) Umsetzung von Aluminiumboranat mit Metallsalzen MeX 42
a) X^- = Halogenid 42

Versuch 11: Komplexbildung zwischen LiCl und $Al(BH_4)_3$ . . . 42
Versuch 12: Konduktometrische Titration von $Al(BH_4)_3$ mit LiBr in $O(C_2H_5)_2$ 42
Versuch 13: Komplexbildung zwischen NaCl und $Al(BH_4)_3$ . . . 43
Versuch 14: Konduktometrische Titration einer ätherischen NaCl-Suspension mit $Al(BH_4)_3$ 44
Versuch 15: Komplexbildung zwischen NaF und $Al(BH_4)_3$ . . . 45
Versuch 16: Komplexbildung zwischen LiF und $Al(BH_4)_3$ 47
Versuch 17: Komplexbildung zwischen $BeCl_2$ und $Al(BH_4)_3$ . . 48
Versuch 18: Komplexbildung zwischen $CaCl_2$ und $Al(BH_4)_3$ . . 48
Versuch 19: Komplexbildung zwischen CaF_2 und $Al(BH_4)_3$ . . . 49
Versuch 20: Komplexbildung zwischen $BaCl_2$ und $Al(BH_4)_3$ . . 50
Versuch 21: Komplexbildung zwischen $AlCl_3$ und $Al(BH_4)_3$ . . 51
Versuch 22: Komplexbildung zwischen AlF_3 und $Al(BH_4)_3$ . . . 51

b) X^- = CN^- 52

Versuch 23: Komplexbildung zwischen KCN und $Al(BH_4)_3$ . . . 52

c) X^- = H^- 53

Versuch 24: Komplexbildung zwischen LiH und $Al(BH_4)_3$ 53
Versuch 25: Wiederholung von Versuch 24, Umsetzung von $Al(BH_4)_3$ mit vergleichbarer Molmenge LiH 54
Versuch 26: Konduktometrische Titration von LiH mit $Al(BH_4)_3$ in Äther 55
Versuch 27: Komplexbildung zwischen CaH_2 und $Al(BH_4)_3$ . . . 56

d) X^- = MeH_4^- 57

Versuch 28: Komplexbildung zwischen $LiBH_4$ und $Al(BH_4)_3$ . . 57
Versuch 29: Verhalten des $LiBH_4$ /$Al(BH_4)_3$-Komplexes an der Luft und bei der Hydrolyse 58
Versuch 30: Wiederholung von Versuch 28, Anwendung eines Molverhältnisses $LiBH_4 : Al(BH_4)_3 = 1:1$ 58
Versuch 31: Wiederholung von Versuch 30 unter Veränderung der Molmengen 60
Versuch 32: Versuch zur Lösung des $LiBH_4$ /$Al(BH_4)_3$-Komplexes in überschüssigem $Al(BH_4)_3$ 61
Versuch 33: Konduktometrische Titration von $Al(BH_4)_3$ mit $LiBH_4$ in Äther 62

Seite

Versuch 34: Isolierung des Komplexes $Li[Al(BH_4)_4]$ aus Äther 63
Versuch 35: Komplexbildung zwischen KBH_4 und $Al(BH_4)_3$ . . 64
Versuch 36: Komplexbildung zwischen $LiBH_3CN$ und $Al(BH_4)_3$ 65
Versuch 37: Komplexbildung zwischen $LiAlH_4$ und $Al(BH_4)_3$. 66
Versuch 38: Konduktometrische Titration von $Al(BH_4)_3$ mit $LiAlH_4$ in Äther 66
Versuch 39: Wiederholung der konduktometrischen Titration von $Al(BH_4)_3$ mit $LiAlH_4$ unter Änderung der Konzentrationen 68
Versuch 40: Komplexbildung zwischen $Ca(AlH_4)_2$ und $Al(BH_4)_3$ 69

e) $X^- = CH_3^-$ 70
Versuch 41: Komplexbildung zwischen $LiCH_3$ und $Al(BH_4)_3$. 70
Versuch 42: Konduktometrische Titration von $Al(BH_4)_3$ mit $LiCH_3$ in Äther 71

f) $X^- = NH_2^-$ 73
Versuch 43: Komplexbildung zwischen $NaNH_2$ und $Al(BH_4)_3$. 73
Versuch 44: Wiederholung von Versuch 43, Reaktion zwischen $NaNH_2$ und $Al(BH_4)_3$ 73

g) $X^- = OR^-$ 74
Versuch 45: Komplexbildung zwischen $NaOCH_3$ und $Al(BH_4)_3$ 74

5) Umsetzung von Aluminiumtrimethyl mit Metallsalzen MeX . . 75

Versuch 46: Konduktometrische Titration von $Al(CH_3)_3$ mit LiBr in Äther 75
Versuch 47: Konduktometrische Titration von $Al(CH_3)_3$ mit $LiBH_4$ in Äther 76

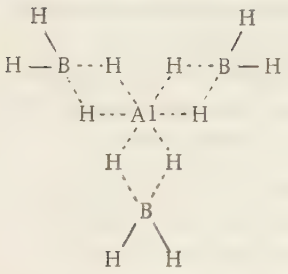
6) Umsetzung von Berylliumboranat mit Metallsalzen MeX 78

Versuch 48: Konduktometrische Titration von $Be(BH_4)_2$ mit LiBr in Äther 78
Versuch 49: Konduktometrische Titration von $Be(BH_4)_2$ mit $LiBH_4$ in Äther 78
Versuch 50: Wiederholung von Versuch 49, konduktometrische Titration von $Be(BH_4)_2$ mit $LiBH_4$ in Äther 79

D. Zusammenfassung 82

E. Literaturstellenverzeichnis 83

A. Aufgabenstellung



Aluminiumboranat $Al(BH_4)_3$ [1,2] besitzt nach den heutigen Vorstellungen folgende Strukturformel:

Ein Molekül AlH_3 lagert drei BH_3-Gruppen an: drei anionische Wasserstoff-Doppelbrücken entsprechen sechs Hydridionen; Aluminium und Bor besitzen also die klassischen Koordinationszahlen 6 und 4 und sind demnach abgesättigt.

Nach Messungen der kernmagnetischen Resonanzspektren [3] sind aber alle 12 H-Atome des Moleküls gleichwertig, im Gegensatz etwa zu den H-Atomen des Diborans $(BH_3)_2$. Es müssen demnach neben obiger Formel noch Resonanzformeln existieren, welche alle H-Atome wechselweise in Bindung mit dem Aluminium bringen.

Ferner bildet Aluminiumboranat entgegen der scheinbaren Absättigung (Koordinationszahl 6) mit Verbindungen, die ein freies Elektronenpaar besitzen, wie z. B. Äther und Amine, Additionsverbindungen im Verhältnis 1:1 und 1:2 [1].

Es sollten nun in der vorliegenden Arbeit Additionsverbindungen des Aluminiumboranats mit verschiedenen Äthern und Aminen dargestellt werden, um mehr experimentelles Material für die Deutung der Anlagerungsreaktion zu gewinnen und um damit eine ergänzende Theorie der Struktur des Aluminiumboranats abzuleiten.

Auf Grund der bei eigenen, früheren Arbeiten [4] gemachten Beobachtungen und einiger auf analoge Weise zu erklärenden Angaben der Literatur sollte weiterhin versucht werden die Anlagerungsreaktion auf andere Lewis-Basen auszudehnen, z. B. auch auf Anionen X^- in Salzen MeX:

$$Al(BH_4)_3 + Me^+X^- \longrightarrow Me^+[Al(BH_4)_3X]^-.$$

So sollte etwa ein Alkalihalogenid Aluminiumboranat anlagern. Wie das Experiment zeigte, wird gasförmiges Aluminiumboranat von überschüssigem, feinverteiltem, festem Lithiumchlorid in der Tat vollständig addiert. Die heterogene Reaktion verläuft aber nur an der Oberfläche der Kristalle und liefert keine reproduzierbaren, stöchiometrischen Ergebnisse.

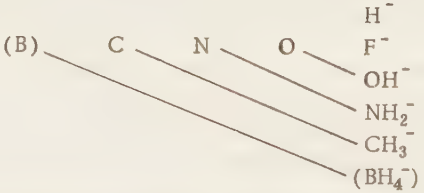
Homogen wäre die Reaktion in polaren Lösungsmitteln durchführbar, doch kann hier ein störender Einfluss durch die Neigung zur Ätheratbildung auftreten, wie die Untersuchung der Systeme $Al(BH_4)_3$-Diäthyläther und $Al(BH_4)_3$-Tetrahydrofuran zeigte.

Durch konduktometrische Titration [5] sollte daher die Bildung und die formelmässige Zusammensetzung der Additionsprodukte entsprechend der obigen Gleichung sichergestellt werden.

Es zeigte sich nun schon bei den Halogeniden der II. und III. Hauptgruppe des Periodensystems, dass nur solche Salze Komplexe bilden, die noch ausgeprägten Ionencharakter besitzen, bei denen also das Anion X^- noch nicht stark deformiert ist und gegenüber $Al(BH_4)_3$ noch als Lewis-Base wirken kann. Ferner war die starke Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Ionen-Radius, d.h. vom Kristallgitter auffällig. Durch systematische Variation von Kation und Anion sollte daher versucht werden, diese Gesetzmässigkeiten zu verdeutlichen.

Die Bildungsreaktion von Komplexverbindungen zwischen Aluminiumboranat und Salzen vom Typ Me^+X^- war sinngemäss zu übertragen von den Halogeniden auf das Pseudohalogenid CN^- und auf das Hydridion H^- als dem „leichtesten" Halogenid.

Da schon die Neutralbasen OR_2 und NR_3 Anlagerungsverbindungen mit Aluminiumboranat geben, wurden dann die Versuche, entsprechend dem Hydridverschiebungssatz, ausgedehnt auf Salze der Ionen OH^- (bzw. OR^-), NH_2^- und CH_3^-. Aus der Bildung von Additionsverbindungen oder aus den Folgereaktionen liesse sich rückwärts auf den nukleophilen Charakter des Ions X^- im Salz MeX schliessen.



Die Fortsetzung der Hydridverschiebungs-Reihe würde das Ion BH_4^- (bzw. das homologe Ion AlH_4^-) bilden. Es besitzt zwar kein freies Elektronenpaar, könnte aber doch über ein Hydrid-Ion angelagert werden, was experimentell nachzuprüfen war.

Die verschiedenen Reaktionsweisen des $Al(BH_4)_3$ mit Salzen MeX – reversible bzw. irreversible Anlagerung, Austausch der Liganden, Zerfall der gebildeten Komplexe unter Abspaltung von $(BH_3)_2$ oder von H_2 – sollten theoretisch gedeutet werden, um so einen Beitrag zur Chemie der Hydride und zur Natur der Wasserstoffbrückenbindung zu liefern.

Daneben galt es, einen umfassenden Rahmen für die verschiedenartigen Komplexverbindungen des Aluminiums zu finden. Deshalb wurde die Arbeit ausgedehnt auf ähnliche Verbindungen des Aluminiumtrimethyls[6,7]. Aus Analogiegründen sollte ausserdem untersucht werden, ob auch das dem Aluminiumboranat sehr ähnliche Berylliumboranat $Be(BH_4)_2$ [1,2] zur Bildung von Anlagerungsverbindungen mit Salzen befähigt ist.

Schliesslich war zu prüfen, ob mit Hilfe dieser zum Teil sehr stabilen Anlagerungskomplexe das Aluminiumboranat in eine für die technische Verwendung zweckmässige Form gebracht werden könne. Bisher besitzt Aluminiumboranat trotz seiner kräftigen Reduktionswirkung und trotz der ungewöhnlich hohen Verbrennungswärme, welche auf seine ausgezeichneten Eigenschaften als Treibstoff, etwa für Raketen, hinweist, fast nur wissenschaftliches Interesse, da vorläufig die schwierige Handhabung dieses nicht ungefährlichen Stoffes eine praktische Verwendung verbietet.

B. Beschreibung der Ergebnisse

I. Umsetzung von Aluminiumboranat mit Neutralbasen
(Stoffe mit freien Elektronenpaar wie Äther oder Amine)

Bisher waren an derartigen Verbindungen von H. I. SCHLESINGER[1] dargestellt worden: das Dimethylätherat $Al(BH_4)_3 \cdot O(CH_3)_2$ und verschiedene, in ihrer stöchiometrischen Zusammensetzung etwas unübersichtliche Additionsverbindungen mit Trimethylamin und Ammoniak.

Es sollten nun auch die Verbindungen des $Al(BH_4)_3$ mit den als Lösungsmittel wichtigen Äthern Diäthyläther und Tetrahydrofuran untersucht werden; es war dabei zugleich zu prüfen, welches Lösungsmittel für konduktometrische Titrationen günstig ist.

Ferner sollten die Versuche mit Trimethylamin nachgearbeitet werden.

1) Das System $Al(BH_4)_3/O(C_2H_5)_2$

$Al(BH_4)_3$ bildet mit Diäthyläther eine Additionsverbindung $Al(BH_4)_3 \cdot O(C_2H_5)_2$, glasklare Kristalle vom Schmelzpunkt +17.8°. Die Substanz ist in der HV-Apparatur bei 20° nur langsam, bei 50° rasch verflüchtigbar, was mit den gemessenen Dampfdruckwerten übereinstimmt. Oberhalb 80° tritt thermische Zersetzung infolge Ätherspaltung ein (Entwicklung von H_2 und C_2H_6) (Versuche 1 und 2).

Mischungen von $Al(BH_4)_3$ mit überschüssigem Äther verhalten sich wie Lösungen des Monoätherats in Äther. Verbindungen mit zwei oder mehr Äthermolekülen waren nicht nachweisbar (Versuch 2).

2) Das System $Al(BH_4)_3/OC_4H_8$

$Al(BH_4)_3$ bildet mit äquimolaren Mengen Tetrahydrofuran (THF) eine Additionsverbindung $Al(BH_4)_3 \cdot OC_4H_8$, farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 33.5°, welche bei Raumtemperatur im HV praktisch nicht flüchtig ist. Die gemessenen Dampfdruckwerte zeigen, dass ab 60° Ätherspaltung einsetzt (Versuch 4) [+].

Die gleiche Additionsverbindung erhält man auch, wenn man das Diäthyläther-at mit einer entsprechenden Menge THF umsetzt; die stärker nukleophile Verbindung THF verdrängt den Diäthyläther (Versuch 3).

Mit überschüssigem THF bildet $Al(BH_4)_3$ eine Additionsverbindung $Al(BH_4)_3 \cdot 2$ THF, einen weissen, amorphen Stoff, der unter Zersetzung bei 50-57° schmilzt (Versuche 5 und 6). Diese Zersetzung, welche auch schon bei Raumtemperatur langsam abläuft, folgt unter Abspaltung von $(BH_3)_2$ und THF (Versuch 7) der Gleichung:

[+] Diese Ergebnisse stimmen überein mit jenen, welche G. SCHRAUZER[5] bei parallel durchgeführten Versuchen im hiesigen Institut erzielte.

$$Al(BH_4)_3 \cdot 2\ THF \longrightarrow AlH(BH_4)_2 \cdot THF + THF + \tfrac{1}{2}\,(BH_3)_2 \cdot$$

$AlH(BH_4)_2 \cdot THF$ ist ein farbloser, öliger Stoff. Er besitzt bei 20° keinen messbaren Dampfdruck und ist im HV bei 50° destillierbar. +)

3) Leitfähigkeitsmessungen an den Systemen $Al(BH_4)_3/O(C_2H_5)_2$ und $Al(BH_4)_3/OC_4H_8$

a) Eigenleitfähigkeit von $Al(BH_4)_3$ in Diäthyläther.

Der Widerstand einer 0.45molaren ätherischen $Al(BH_4)_3$-Lösung betrug in der verwendeten Leitfähigkeitszelle 500 000 Ohm. Hydrolyse bewirkte keinen Anstieg der Leitfähigkeit (Versuch 8).

b) Eigenleitfähigkeit von $Al(BH_4)_3$ in Tetrahydrofuran.

Der Widerstand einer 0.50molaren tetrahydrofuranischen $Al(BH_4)_3$-Lösung betrug 3 400 Ohm. Hydrolyse bewirkte keinen Anstieg der Leitfähigkeit (Versuch 9).

c) Titration von $Al(BH_4)_3$ in Diäthyläther mit THF.

Die bei der Titration einer ätherischen $Al(BH_4)_3$-Lösung mit THF gefundenen Extremwerte der Leitfähigkeit (Versuch 8) entsprechen den oben (S. 5) genannten Verbindungen $Al(BH_4)_3 \cdot THF$ (Maximum) und $Al(BH_4)_3 \cdot 2\ THF$ (Minimum); nach dem Leitfähigkeitsmaximum beim Verhältnis $Al(BH_4)_3 \cdot THF = 1:4$ muss man ferner eine weitgehende Spaltung des $Al(BH_4)_3$ in AlH_3- und BH_3-Partikel annehmen, die beide für sich THF zu addieren vermögen.

d) Titration von $Al(BH_4)_3$ in THF mit Diäthyläther.

Die Leitfähigkeit einer tetrahydrofuranischen $Al(BH_4)_3$-Lösung sinkt beim Zusatz von Diäthyläther stetig. Die Kurve zeigt beim Molenbruch 0.5, das entspricht der schon genannten Verbindung $Al(BH_4)_3 \cdot O(C_2H_5)_2$, eine deutliche Änderung der Abhängigkeit des Widerstandes Ω vom Molenbruch x (Versuch 9).

e) Folgerungen aus a-d für konduktometrische Titrationen mit $Al(BH_4)_3$.

Wenn man bei Reaktionen des Aluminiumboranats nur schwach leitende Verbindungen erwartet, wird man in Diäthyläther arbeiten, da hier die schwache Eigenleitfähigkeit des $Al(BH_4)_3$, im Gegensatz zur Lösung in THF, die Beobachtung geringer Änderungen des Widerstands erlaubt. Auch ändert die Anlagerung von Diäthyläther die chemischen Eigenschaften des $Al(BH_4)_3$ nicht so weitgehend wie THF, dessen Additionsprodukt schon bei 20° zerfällt, so dass eher ein Vergleich mit lösungsmittelfreien Umsetzungen möglich ist. Leider sind allerdings in THF die Löslichkeiten und die Leitfähigkeitswerte meist grösser als in Diäthyläther.

+) Diese Ergebnisse stimmen überein mit jenen, welche G. SCHRAUZER[5] bei parallel durchgeführten Versuchen im hiesigen Institut erzielte.

Unbedingt vermeiden muss man, Additionsverbindungen verschiedener Äther zusammen zu bringen, weil sonst zusätzliche Leitfähigkeitseffekte auftreten.

4) Das System $Al(BH_4)_3/N(CH_3)_3$

Die Umsetzung von $Al(BH_4)_3$ mit äquimolaren Mengen $N(CH_3)_3$ führt nicht zu einer einheitlichen Verbindung vom Molverhältnis 1:1; vielmehr findet man neben nicht umgesetzten $Al(BH_4)_3$ verschiedene Reaktionsprodukte (Versuch 10). Die Trennung dieser Substanzen, welche ihrerseits wieder unter $BH_3 \cdot N(CH_3)_3$-Abspaltung zerfallen, ist nur durch fraktionierte Sublimation möglich. Da diese Arbeitsweise im HV zu umständlich und zu wenig ausgearbeitet scheint, unterblieb eine weitere Bearbeitung.

II) Umsetzung von Aluminiumboranat mit Metallsalzen MeX

Die Umsetzung von $Al(BH_4)_3$ mit Salzen MeX wurde zunächst als heterogene Reaktion ohne Lösungsmittel durchgeführt. Dabei stellte sich heraus, dass die Halogenide, wenn X^- nur genügend Ionencharakter besitzt, reversibel Anlagerungsverbindungen bilden. Ähnlich verhalten sich auch die Pseudohalogenide (z.B. CN^-).

Bei den stärker basischen (nukleophilen) Ionen OR^-, NH_2^- und CH_3^- tritt ein Austausch der Liganden ein, wie er beim NaF schon als Nebenreaktion beobachtet wird, doch ist anzunehmen, dass auch hier primär Additionsverbindungen entstehen.

Ist X^- gleich $[MeH_4]^-$, so ist bei den Boranaten (Me = B) nur die reversible Anlagerung von $Al(BH_4)_3$ möglich, so dass diese Salze trotz der völlig anderen Bindung weitgehend den Halogeniden gleichen. $LiAlH_4$ bildet ebenfalls reversibel eine Additionsverbindung mit $Al(BH_4)_3$ (in Äther tritt jedoch ein Austausch der Liganden H^- und BH_4^- ein).

Einen Sonderfall stellen die Hydride MeH dar. Hier ist die entstehende Verbindung bindungsmässig so bevorzugt (siehe unten), dass die Reaktion exotherm und irreversibel abläuft. In Äther tritt auch hier wieder als Folgereaktion ein Austausch der Liganden BH_4^- und H^- ein.

Aus den Ergebnissen der heterogenen Reaktionen sind keine sicheren Aussagen hinsichtlich der formelmässigen Zusammensetzung der Reaktionsprodukte möglich. Um die Annahme, dass es sich um Verbindungen der Zusammensetzung $MeX \cdot Al(BH_4)_3 = Me[Al(BH_4)_3X]$ handelt, zu beweisen, wurden daher konduktometrische Titrationen in Diäthyläther durchgeführt. Unter der Annahme, dass die in Äther gefundenen Ergebnisse auf die lösungsmittelfreien Umsetzungen übertragen werden dürfen, bestätigen die Messungen die Formel $Me[Al(BH_4)_3X]$.

Aus den Kurven kann man ferner erkennen, ob ein Austausch der Liganden eintritt oder nicht.

1) Reversible Anlagerung von $Al(BH_4)_3$ an MeX
($X^- = F^-$, Cl^-, CN^-, BH_4^- oder AlH_4^-).

a) Allgemeine Eigenschaften der Komplexe $Me[Al(BH_4)_3X]$.

Als Beispiel diene $LiBH_4$, d.h. $Li[Al(BH_4)_4]$, bei welchem die Folgereaktion des Austausches von Liganden nicht möglich ist.

α) Die Reaktion zwischen $LiBH_4$ und $Al(BH_4)_3$ verläuft ohne merkliche Wärmetönung. Auf eine nur lockere Bindung weist auch die quantitative Spaltbarkeit in die Ausgangsstoffe hin (Versuch 28).

β) Die Addition ist eine Grenzflächenreaktion. Eine bestimmte Menge $LiBH_4$ lagert maximal nur einen konstanten Betrag, etwa 0.4-0.45 Äquivalente $Al(BH_4)_3$ an, unabhängig von der Menge oder dem Aggregatzustand (flüssig bzw. gasförmig) des einwirkenden Aluminiumboranats (Versuch 30 und 31).

γ) In der Reaktion $LiBH_4 + Al(BH_4)_3 = Li[Al(BH_4)_4]$ bestimmt der $Al(BH_4)_3$-Druck die Lage des Gleichgewichts. Der stark temperaturabhängige Zersetzungsdruck ist unabhängig von den verwendeten Molmengen an $LiBH_4$ (Versuch 30 und 31). Infolge der Druckabhängigkeit des Gleichgewichts ist der Komplex nur bis -40° stabil; bei Raumtemperatur besitzt er schon einen messbaren Zersetzungsdruck und kann durch Abpumpen des $Al(BH_4)_3$ in die Ausgangsstoffe zerlegt werden. Die Zersetzungsdruckkurve unterscheidet sich deutlich von der Dampfdruckkurve des $Al(BH_4)_3$ (Abb. 1, siehe S. 9). Der Komplex bewirkt keine Dampfdruckerniedrigung von überschüssigem $Al(BH_4)_3$ (Versuch 31). Dies stimmt mit der gefundenen Unlöslichkeit von $Li[Al(BH_4)_4]$ in $Al(BH_4)_3$ überein (Versuch 32).

δ) Der thermische Zerfall des $Al(BH_4)_3$, der schon bei Raumtemperatur langsam abläuft, wird durch die Komplexbildung verändert. So zerfielen von 4.5 mMol $Li[Al(BH_4)_4]$ im Laufe von 3 Tagen bei ca. 20° 2.7% (Versuch 30); bei $Al(BH_4)_3$ wurde bei einer früheren Messung[4] ein Zerfall von 1.8% in 315 Tagen gefunden. Die Zerfallsgeschwindigkeit hat sich also mehr als verhundertfacht.

$Al(BH_4)_3$ kann andererseits aber auch durch die Komplexbildung thermisch stabilisiert werden, vgl. $Li[Al(BH_4)_3F]$ Versuch 16.

ε) Infolge der unvermeidlichen Beimischung von $LiBH_4$ zum Komplex $Li[Al(BH_4)_4]$ (Grenzflächenreaktion) ist eine Bestätigung der Formel durch eine Analyse unmöglich. Es gelang auch nicht, den Komplex in viel $Al(BH_4)_3$ zu lösen (Versuch 32). Deshalb blieb nur die Möglichkeit, durch eine Leitfähigkeits-Titration des $Al(BH_4)_3$ mit $LiBH_4$ in Diäthyläther die Zusammensetzung

sicherzustellen (Versuch 33). Nach der Messung, die ein Leitfähigkeitsmaximum für den Molenbruch 0.5 ergab (Abb. 2), ist die Formel $Li[Al(BH_4)_4]$ hinreichend gesichert. Es gelang, den Komplex aus Äther als Monoätherat $Li[Al(BH_4)_4] \cdot O(C_2H_5)_2$ zu isolieren (Versuch 34).

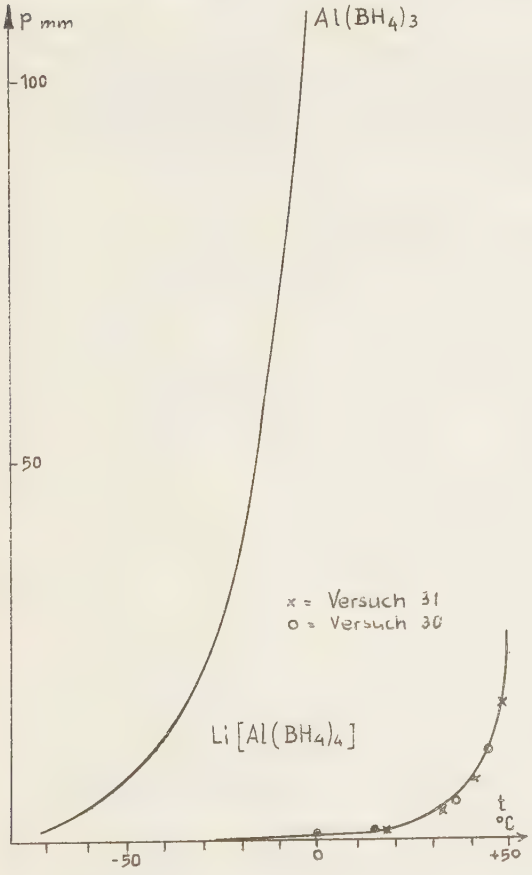


Abb. 1 Dampfdruckkurve von $Al(BH_4)_3$ und Zersetzungsdruckkurve von $Li[Al(BH_4)_4]$

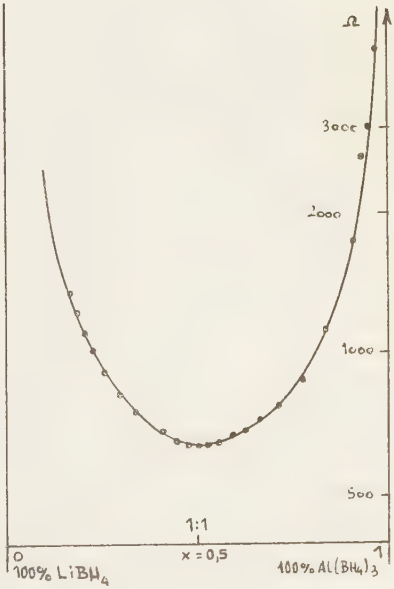


Abb. 2 Leitfähigkeitskurve $Al(BH_4)_3 + LiBH_4$

b) Einfluss des Ionencharakters auf die Gleichgewichtslage der Komplexbildung

Ausgehend von der Beobachtung, dass LiCl mit $Al(BH_4)_3$ eine Additionsverbindung gibt[2,4], $AlCl_3$ aber nicht, wurde eine systematische Untersuchung der Chloride und Fluoride der I., II. und III. Hauptgruppe des Periodensystems durchgeführt

Es zeigte sich dabei, dass nur solche Anionen Komplexverbindungen liefern, deren Salze noch genügend Ionencharakter besitzen. Die gefundene Einordnung stimmt etwa überein mit der Einteilung der Halogenide in mit oder ohne Hydrolyse entwässerbare Salze.

Nimmt man als Mass der Beständigkeit den $Al(BH_4)_3$-Gleichgewichtsdruck bei 20° – unter Berücksichtigung, dass bei der gewählten Arbeitsweise (siehe Seite 28) nur solche Verbindungen beobachtet werden konnten, deren Gleichgewichtsdruck kleiner als der $Al(BH_4)_3$-Dampfdruck war, da eine fehlende oder nur sehr schwache Neigung zur Komplexbildung einem Druck gleich dem Dampfdruck des $Al(BH_4)_3$ entspricht (in der Tabelle mit „- mm" gekennzeichnet) – so erhält man die in folgender Tabelle zusammengefassten Werte.

Tabelle der Zersetzungsdrucke:
(Versuche 11, 13, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21 und 22).

LiCl < 0.5 mm LiF 0 mm	$BeCl_2$ - mm . .	. . . .
NaCl 0 mm NaF 0 mm	. . . .	$AlCl_3$ - mm AlF_3 - mm
KCl 0 mm[2)] . .	$CaCl_2$ - mm CaF_2 10 mm	. . . .
. . . .	. . .	. . . .
. . . .	$BaCl_2$ 2.5 mm . .	. . . .

Bei den Chloriden bilden also nur die Alkalisalze und das Bariumsalz Additionsverbindungen, während bei den Fluoriden, deren salzartiger Bau ausgeprägter ist, auch noch das CaF_2 einen Komplex bildet.

c) Einfluss der Ionengrösse auf die Geschwindigkeit der Komplexbildung

Obwohl sich das Gleichgewicht mit steigendem Kationenradius und damit steigendem Ionencharakter zu Gunsten der Komplexbildung verschiebt, wurde experimentell gefunden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit abnimmt. Bei den Chloriden ergab sich in der Reihe LiCl - NaCl - $BaCl_2$ ein Anwachsen der Reaktionsdauer von 2-3 Minuten auf 24 Stunden (Versuche 11, 15 und 20). Beim Vergleich von $LiBH_4$ mit KBH_4 war ähnliches zu beobachten (Versuche 29 und 35). Mit steigender Symmetrie oder Gitterenergie wächst demnach die für den Eintritt von $Al(BH_4)_3$ aufzuwendende Aktivierungsenergie.

d) Sonderfall $X^- = H^-$

Betrachtet man die Reihe LiCl - LiF - LiH, so sollte man erwarten, da beim Übergang vom $Li[Al(BH_4)_3Cl]$ zum $Li[Al(BH_4)_3F]$ die Beständigkeit des reversibel spaltbaren Komplexes etwas zunimmt, dass aus LiH und $Al(BH_4)_3$ eine zwar noch etwas stabilere, aber im übrigen doch ähnliche Verbindung $Li[Al(BH_4)_3H]$ entsteht.

Bei der stark exothermen Reaktion von $Al(BH_4)_3$ mit LiH erhält man jedoch ein Produkt, welches auch bei 100° nicht wieder in die Ausgangsstoffe zerlegt werden kann (Versuch 24). Da auch Calciumhydrid CaH_2 $Al(BH_4)_3$ in exothermer Reaktion anlagert (Versuch 27), kann der für die Reaktionswärme wesentliche Faktor nur das Hydrid-Ion sein. Es muss demnach in dem stabilen Anlagerungsprodukt entweder eine andersartige Bindung oder eine energetisch bevorzugte Struktur — höhere Symmetrie bzw. Stabilisierung durch Resonanz, siehe theor. Teil, V — vorliegen.

Behandelt man das Additionsprodukt, dessen Formel den bisher behandelten Komplexen entsprechend $Li[Al(BH_4)_3H]$ lauten müsste, mit Diboran $(BH_3)_2$, so wird dieses aufgenommen (Versuch 25). Der erhaltene Stoff spaltet — genau wie das schon beschriebene $Li[Al(BH_4)_4]$ — bei Raumtemperatur wieder $Al(BH_4)_3$ ab:

$$LiH + Al(BH_4)_3 \rightarrow Li[Al(BH_4)_3H] \xrightarrow{+(BH_3)_2} Li[Al(BH_4)_4] \rightarrow LiBH_4 + Al(BH_4)_3.$$

Dass diese Folge von Reaktionen möglich ist, kann als indirekter Beweis für die Formel $Li[Al(BH_4)_3H]$ gelten. Die konduktometrische Titration (Versuch 26) versagt hier wegen der im nächsten Abschnitt beschriebenen Folgereaktionen.

e) Zerfallsreaktionen der Komplexe $Me[Al(BH_4)_3X]$.

Die Anlagerungsverbindungen zwischen $Al(BH_4)_3$ und MeX bilden sich fast durchweg ohne merkliche Wärmeentwicklung; sie sind demnach kaum stabiler als das sehr energiereiche $Al(BH_4)_3$ selbst. Im Gegenteil, durch den Eintritt eines weiteren Liganden, besonders wenn dieser gross ist, scheint das Molekül gewissermassen „überfüllt" zu sein. Es sucht sich durch Abspaltung von Gruppen zu stabilisieren. Tritt wieder das Anion X^- (als MeX) aus, so zerfällt der Komplex in die Ausgangsstoffe; es kann aber auch BH_4^- (als $MeBH_4$) abgespalten werden und X^- im Molekül zurückbleiben; ferner kann die Verbindung — ähnlich wie $Al(BH_4)_3$ beim thermischen Zerfall — Wasserstoff abspalten.

α) Abspaltung von Wasserstoff.

Komplexe $Me[Al(BH_4)_3X]$ mit grösseren Anionen X^-, wie Cl^- und CN^-, besonders aber mit BH_4^- und AlH_4^- entwickeln wesentlich rascher H_2 als $Al(BH_4)_3$ selbst[4]. Der Komplex $Li[Al(BH_4)_3(AlH_4)]$ ist bereits so instabil, dass er sich schon im Licht unter H_2-Entwicklung zersetzt und grau färbt (vgl. $Li[AlH_3(AlH_4)]$[5]).

Verbindungen des $Al(BH_4)_3$ mit MeF oder MeH – sehr kleine Anionen – sind dagegen bemerkenswert stabil, ihr thermischer Zerfall ist langsamer als der des $Al(BH_4)_3$.

Die aus den Komplexen $Me[Al(BH_4)_3X]$ bei der Abspaltung von H_2 entstehenden Produkte können nicht isoliert werden, da sie einerseits nur in geringer Menge – einige Prozent der eingesetzten Menge an $Al(BH_4)_3$ – entstehen und andererseits als nicht verflüchtigbare, feste Körper in der heterogenen Mischung des Reaktionsprodukts $Me[Al(BH_4)_3X]$ und überschüssigen MeX verbleiben.

In ihrem Bau dürften diese Zersetzungsprodukte dem AlB_3H_9 [4] sehr ähnlich sein, welches beim thermischen Zerfall von $Al(BH_4)_3$ entsteht und dessen Struktur auch noch ungeklärt ist.

β) Nebenreaktion: Austausch von Liganden.

Beim Komplex $Na[Al(BH_4)_3F]$ beobachtet man als Nebenreaktion einen Zerfall in $NaBH_4$ und $Al(BH_4)_2F$ (Versuch 15). Es scheint demnach im NaF das Fluorid-Ion bereits eine so starke Lewis-Base zu sein, dass es ähnlich weiteren, unten behandelten Ionen (Abschnitt 2) den Austausch der Liganden erzwingen kann.

γ) Austausch von Liganden in ätherischer Lösung.

In ätherischer Lösung treten weitere, bei der lösungsmittelfreien Reaktion nicht beobachtete Austauschvorgänge auf.

Zwischen LiH und $Al(BH_4)_3$ entsteht in Äther wahrscheinlich zuerst der Komplex $Li[Al(BH_4)_3H]$, dieser reagiert aber mit überschüssigem LiH in einer Zeitreaktion weiter zu $LiBH_4$ und $LiAlH_4$ (Versuch 26):

$$LiH + Al(BH_4)_3 \longrightarrow Li[Al(BH_4)_3H] \xrightarrow{+\,3\,LiH} LiAlH_4 + 3\,LiBH_4.$$

Ähnlich reagiert $LiAlH_4$ mit $Al(BH_4)_3$ in ätherischer Lösung (Versuch 39). Zuerst entstehen Additionsverbindungen wie $LiAlH_4 \cdot 3\,Al(BH_4)_3$ und $LiAlH_4 \cdot Al(BH_4)_3 = Li[Al(BH_4)_3(AlH_4)]$, dann tritt aber ein Austausch der Gruppen ein, und die Lösung enthält bei Überschuss an $LiAlH_4$ letztlich $LiBH_4$ und $LiAlH_4$, während AlH_3 ausfällt:

$$3\,LiAlH_4 + Al(BH_4)_3 \longrightarrow 3\,LiBH_4 + Al(AlH_4)_3 \quad (\longrightarrow 4\,AlH_3)$$

2) Reaktion von $Al(BH_4)_3$ mit MeX unter Austausch der Liganden BH_4^- und X^-

Nimmt der nukleophile Charakter des Anions X^- oder seine Stärke als Lewis-Base stark zu, wie es beim Übergang von den Halogenid-Ionen zu den Ionen OH^- (bzw. OR^-), NH_2^- und CH_3^- der Fall ist, so tritt bei der Reaktion zwischen $Al(BH_4)_3$ und MeX die Anlagerungsverbindung $Me[Al(BH_4)_3X]$ nur noch als Zwischenprodukt auf, welches mit überschüssigem MeX sofort weiterreagiert. Man erhält, meist in

exothermer Reaktion, Verbindungen mit vollständig ausgetauschten Liganden:

$$MeX + Al(BH_4)_3 \longrightarrow Me[Al(BH_4)_3X]$$

$$Me[Al(BH_4)_3X] + MeX \longrightarrow MeBH_4 + Me[Al(BH_4)_2X_2]$$

$$Me[Al(BH_4)_2X_2] + MeX \longrightarrow MeBH_4 + Me[Al(BH_4)X_3]$$

$$Me[Al(BH_4)X_3] \longrightarrow MeBH_4 + AlX_3$$

$$3\ MeX + Al(BH_4)_3 \longrightarrow \longrightarrow \longrightarrow \longrightarrow \longrightarrow 3\ MeBH_4 + AlX_3\ .$$

a) $X^- = OR^-$

Da wasserfreie Alkalihydroxyde kaum in oberflächenreicher Form, wie es für die heterogene Reaktion mit $Al(BH_4)_3$ nötig wäre, zu erhalten sind, wurde anstatt mit X = Hydroxyl (OH^-) mit X = Methoxyl (OCH_3^-) gearbeitet (Versuch 45). Bei der Umsetzung von $NaOCH_3$ mit $Al(BH_4)_3$ entstand in rascher, exothermer Reaktion eine Mischung von $NaBH_4$ und $Al(OCH_3)_3$:

$$3\ NaOCH_3 + Al(BH_4)_3 \longrightarrow 3\ NaBH_4 + Al(OCH_3)_3.$$

b) $X^- = NH_2^-$

Obwohl nach der Basizitätsreihe das Amid-Ion NH_2^- das Alkoholat-Ion OR^- in der Reaktionsbereitschaft übertreffen sollte, reagiert $NaNH_2$ aus noch ungeklärten Gründen nur sehr langsam mit Aluminiumboranat (Versuche 43 und 44).

c) $X^- = CH_3^-$

Entsprechend dem stark nukleophilen Charakter des Methylanions CH_3^- reagiert $LiCH_3$ mit $Al(BH_4)_3$ rasch unter Wärmeentwicklung. Als Reaktionsprodukt isoliert man bei Überschuss an $LiCH_3$ das flüchtige $Al(CH_3)_3$, der Rückstand enthält entsprechend $LiBH_4$ (Versuch 41).

Titriert man $Al(BH_4)_3$ mit $LiCH_3$ konduktometrisch in Äther (Versuch 42), so findet man zuerst die Additionsverbindung $Li[Al(BH_4)_3CH_3]$ (1. Maximum der Leitfähigkeit), welche mit weiterem $LiCH_3$ weiterreagiert und dabei $Li[Al(BH_4)_2(CH_3)_2]$ und $Li[Al(BH_4)(CH_3)_3]$ (Minimum) bildet; das hieraus letztlich entstehende $Al(CH_3)_3$ bildet mit $LiCH_3$ dann $Li[Al(CH_3)_4]$ [8] (2. Maximum):

$$LiCH_3 + Al(BH_4)_3 \longrightarrow Li[Al(BH_4)_3CH_3]$$

$$\xrightarrow[-\ 2\ LiBH_4]{+\ 2\ LiCH_3} Li[Al(BH_4)(CH_3)_3] \xrightarrow[-\ LiBH_4]{+\ LiCH_3} Li[Al(CH_3)_4]\ .$$

III) Umsetzung von Aluminiumtrimethyl mit Metallsalzen MeX

Um zu beweisen, dass die Bildung von Additionsverbindungen zwischen Aluminiumverbindungen AlY_3 und Salzen MeX von der allgemeinen Formel $Me[AlY_3X]$ nicht auf das Aluminiumboranat ($Y = BH_4^-$) beschränkt ist, sondern eine ganz allgemeine Reaktionsweise darstellt, wurden Lösungen von $Al(CH_3)_3$ (also $Y = CH_3^-$) mit LiX in Diäthyläther konduktometrisch titriert.

1) X^- = Halogenid, z. B. Br^-

Bei der Leitfähigkeitstitration einer ätherischen $Al(CH_3)_3$-Lösung mit LiBr-Lösung (Versuch 46) findet man beim Molenbruch 0.5 ein Leitfähigkeitsmaximum. Die entsprechende Verbindung $Li[Al(CH_3)_3Br]$ ist dem in Versuch 12 erhaltenen $Li[Al(BH_4)_3Br]$ an die Seite zu stellen:

$$Li[Al(BH_4)_3Br] \qquad Li[Al(CH_3)_3Br] .$$

2) $X^- = MeH_4^-$, z. B. BH_4^-

Die Auswertung der bei der Titration gefundenen Messwerte (Versuch 47) ergibt, dass sich aus $LiBH_4$ und $Al(CH_3)_3$ der Komplex $Li[Al(CH_3)_3(BH_4)]$ bildet. Er entspricht dem aus $LiCH_3$ und $Al(BH_4)_3$ als Zwischenprodukt gebildetem Komplex $Li[Al(BH_4)_3(CH_3)]$ (Versuch 42):

$$Li[Al(CH_3)_3(BH_4)] \qquad Li[Al(BH_4)_3(CH_3)].$$

Ein Austausch der Liganden ist hier (vgl. S. 13) nicht zu beobachten; das Methyl-Ion CH_3^- ist eine stärkere Lewis-Base als das Boranat-Ion BH_4^- und durch dieses vom Aluminium nicht verdrängbar.

IV) Umsetzung von Berylliumboranat mit Metallsalzen MeX

Auch andere Boranate als Aluminiumboranat sollten in der Lage sein, mit Salzen LiX Anlagerungsverbindungen zu bilden, allgemein nach der Gleichung:

$$n\,LiX + Me^m(BH_4)_m \longrightarrow Li_n[Me^m(BH_4)_mX_n] .$$

Um diese Annahme experimentell zu stützen, wurden die Untersuchungen auf das Berylliumboranat $Be(BH_4)_2$, welches dem $Al(BH_4)_3$ sehr ähnlich ist, ausgedehnt. Da es sich nur um grundsätzliche Befunde und nicht um eine präparative Darstellung handelte, wurde die Existenz von Anlagerungsverbindungen durch konduktometrische Titration in Diäthyläther gesichert.

1) X^- = Halogenid, z. B. Br^-

In Äther sind in diesem Falle die Leitfähigkeitseffekte zu gering, um eine Aussage zu erlauben (Versuch 48):-

2) X^- = MeH_4^-, z. B. BH_4^-

Die Auswertung der Messungen (Versuche 49 und 50) ergibt, dass $Be(BH_4)_2$ und $LiBH_4$ in Äther zu einer Verbindung $Li[Be(BH_4)_3]$ zusammentreten. Daneben entsteht bei $LiBH_4$-Überschuss in geringem Masse auch $Li_2[Be(BH_4)_4]$.

Die Additionsverbindungen des $Be(BH_4)_2$ gleichen also in ihrem Bau denen des $Al(BH_4)_3$, z. B.:

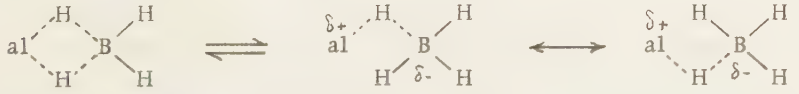
$Li[Be(BH_4)_3]$ analog $Li[Al(BH_4)_4]$.

V). Zusammenfassung der Abschnitte I - IV.

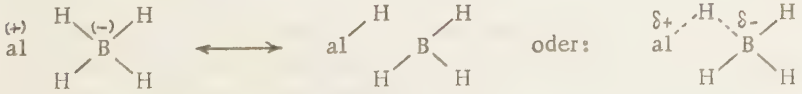
1) Aufstellung von Strukturformeln

a) Struktur des $Al(BH_4)_3$.

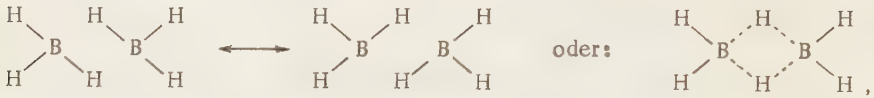
Die Tatsache, dass trotz der scheinbaren Absättigung nach der üblichen Formel I die Verbindung $Al(BH_4)_3$ mit Lewis-Basen, d. h. mit nukleophilen Stoffen Additionsverbindungen ergibt, zwingt zur Aufstellung von Strukturformeln, welche dieser Reaktion Rechnung tragen. Da in diesen ohne Überschreiten der Koordinationszahl 6 nicht alle drei Hydrid-Doppelbrückenbindungen bestehen bleiben können, muss man eine Bindung über nur 1 H-Atom (Einfachbrückenbindung) annehmen. So ergeben sich zusätzliche Strukturen, die mit der Grundform I in Mesomerie stehen und in ihrer Art zwischen den beiden Grenzformen $Al(BH_4)_3$ und $Al^{+++}(BH_4^-)_3$ liegen: Durch Aufrichten einer Doppelbrückenbindung zu einer Einfachbrückenbindung erhält man dann die nachfolgend aufgezeichnete, polare Struktur (zwei mesomere Formeln für zwei H-Atome).



Jede dieser Formeln wird selbst wieder von zwei Grenzformen beschrieben. Das die Bindung bewirkende H-Atom ist dabei abwechselnd am Bor oder am Aluminium gebunden:

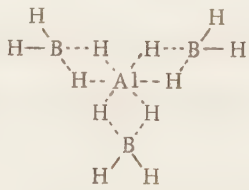


Diese Mesomerie ist nicht zu verwechseln mit der Austauschbarkeit der H-Atome in einer Doppelbrückenbindung, etwa wie im Diboran:

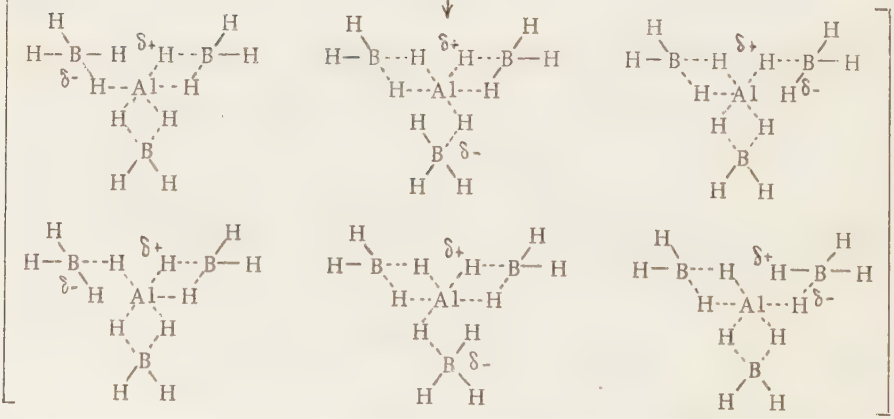


bei der es zu keiner Ladungstrennung kommt. Diese grundsatzliche Wechselwirkung wird bei den folgenden Strukturen bei den Doppelbrückenbindungen nicht mehr eigens erwähnt.

Stellt man nun die polaren Strukturen des $Al(BH_4)_3$ auf, so ergeben sich für drei Boranatgruppen die folgenden sechs Formeln.



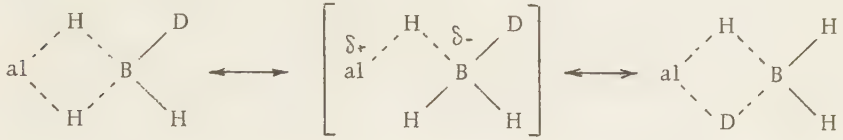
Formel I



Bei diesen Resonanzformeln bleibt die räumliche Lage der zwölf H-Atome an den Ecken von drei Tetraedern um das B-Atom, dabei 6 H-Atome an 3 Oktaeder-Kanten um das Al-Atom - unverändert, nur die Bindungselektronen verschieben sich.

Diese Formeln lassen auch eine Deutung des bisher ungeklärten Befundes zu, dass bei teilweise deuteriertem $Al(BH_4)_3$ ein rascher Platzwechsel aller H- und D-Atome möglich ist [3], ohne dass die Aktivierungsarbeit den zum Lösen einer

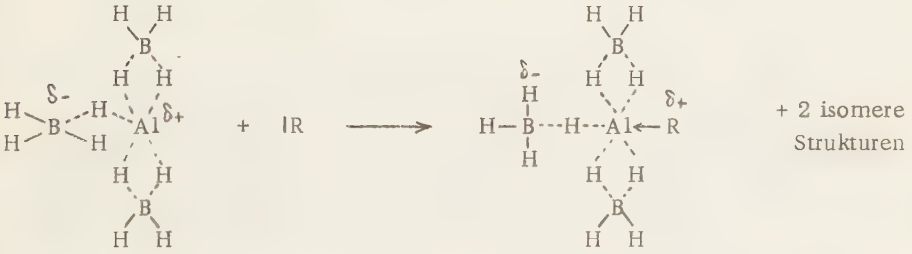
Doppelbrückenbindung unter Ionisation erforderlichen Betrag erreicht. Die nur über 1 H-Atom mit dem Aluminium verbundene BH_4-Gruppe muss nämlich fast frei drehbar sein:



(also keine Zwischenbildung von $al^+[BH_3D]^-$

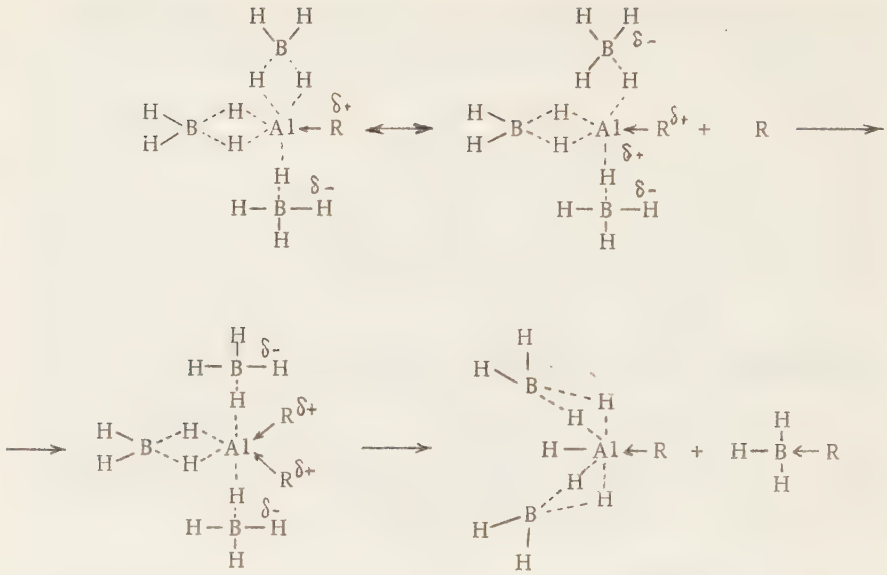
b) Struktur der Additionsverbindungen $Al(BH_4)_3 \cdot nR$.

Aluminiumboranat gibt mit Verbindungen mit freien Elektronenpaaren -Äthern und Aminen – Anlagerungsverbindungen der Zusammensetzung $Al(BH_4)_3 \cdot R$ und $Al(BH_4)_3 \cdot 2R$. Wie oben gezeigt wurde, können beim $Al(BH_4)_3$ polare Strukturen diskutiert werden, welche mit nukleophilen Molekeln reagieren:



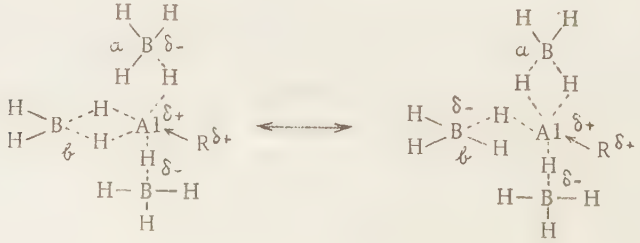
Da die Koordinationszahl 6 am Aluminium nicht überschritten werden soll, können jene beiden Strukturen, bei welchen eine der beiden anderen BH_4-Gruppen die negative Ladung übernimmt, zu der abgebildeten Struktur nur isomer und nicht mesomer sein. Sie können nur unter Verschieben von H-Atomen aus dieser entstehen.

Bei sehr starken Elektronendonatoren wie Aminen oder auch Tetrahydrofuran werden zwei Molekeln angelagert, d. h. das obige Produkt reagiert weiter zu $Al(BH_4)_3 \cdot 2R$. (Versuch 5). Der Anlagerung wird wieder eine Polarisierung einer Doppelbrückenbindung vorausgehen, welche dann der zweiten Molekel R eine Eintrittsmöglichkeit bietet. Dabei wird aber offensichtlich die Grenze der Beständigkeit uberschritten, die Verbindungen dieser Zusammensetzung neigen dazu, unter Abspaltung von Diboran $(BH_3)_2$ und R bzw. $BH_3 \cdot R$ in $Al(BH_4)_2H \cdot R$ überzugehen (Versuch 7)[1,5].



Der Grund für die Unbeständigkeit der Di-Additionsverbindung $Al(BH_4)_3 \cdot 2\,R$ mag sein, dass das Aluminiumatom in diesen gewissermassen bindungsmässig „übersättigt" ist und sich deshalb in stabilere Partikel spaltet. In einer formalen Betrachtungsweise kann man sagen, Aluminium besitzt in $Al(BH_4)_3$ ein Sextett (6 Elektronen), im $Al(BH_4)_3 \cdot R$ ist es von 8 Elektronen umgeben (Oktett), und das $Al(BH_4)_3 \cdot 2\,R$ (10 Elektronen = Dezett) lagert sich um in $Al(BH_4)_2H \cdot R$ und $BH_3 \cdot R$ mit je einem Oktett.

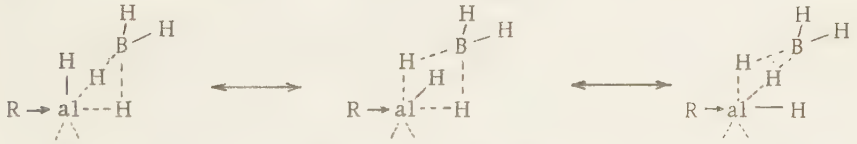
Auch die beim $Al(BH_4)_3$ schon diskutierte Mesomerie kann eine Rolle spielen. Dem Mono-Additionsprodukt $Al(BH_4)_3 \cdot R$ ist es bei einer Polarisierung einer weiteren Doppelbrückenbindung noch möglich, die negative Ladung durch Mesomerie, also ohne Verschieben der Atome, auf die zwei BH_4-Gruppen a und b zu verteilen. Die Verbindung gleicht in ihren Eigenschaften noch dem $Al(BH_4)_3$, wenn auch die Neigung zur Anlagerung nucleophiler Molekeln (z. B. von O_2 = Selbstentzündlichkeit) schwächer geworden ist.



Dass diese Polarisierung wirklich eintritt, ist aus der Existenz von Di-Additionsprodukten $Al(BH_4)_3 \cdot 2R$ zu folgern, deren Bildung – siehe oben – über eine derartige Struktur verlaufen sollte.

Beim $Al(BH_4)_3 \cdot 2\,R$ können die zwei negativen Ladungen nur bei gleichzeitiger Änderung der Lage der Atome(= Isomerisierung) verschoben werden, eine Polarisierung der letzten Doppelbrückenbindung ist energetisch völlig unwahrscheinlich. $Al(BH_4)_3 \cdot 2\,R$ zerfällt unter Abspaltung von BH_3, eine Reaktion, welche beim $Al(BH_4)_3$ wohl diskutiert, aber niemals experimentell gefunden wurde.

Das Zerfallsprodukt $Al(BH_4)_2H \cdot R$ sollte dagegen eine weitere, neue Möglichkeit zur Resonanzstabilisierung haben. Die BH_3-Radikale können nämlich, anders als bei der normalen Doppelbrückenbindung, abwechselnd mit zwei am Aluminium gebundenen H-Atomen Austauschkräfte entwickeln, ohne dass eine wesentliche Änderung der Lage der beteiligten Atome nötig wäre (Mesomerie):



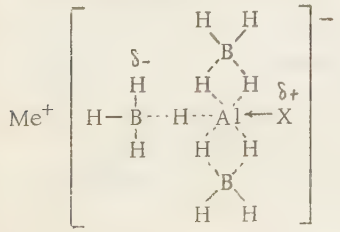
Es ergeben sich derart mehrere neue, untereinander gleichberechtigte Formeln, was einer energetisch günstigen Verbindung entspricht. Der experimentelle Befund (Versuch 7) bestätigt die von der Theorie geforderte hohe thermische Beständigkeit: $Al(BH_4)_2H \cdot THF$ lässt sich im HV unzersetzt destillieren.

Aus den angeführten Gründen (Grenze des Bindungsvermögens, Stabilisierung durch Mesomerie) ist es auch verständlich, warum kein Tri-Additionsprodukt gefunden wird (Versuch 6); mit einem grossen Überschuss an Tetrahydrofuran wird $Al(BH_4)_3$ vielmehr in AlH_3- und BH_3-Partikel aufgespalten (Versuch 8).

c) Struktur der Komplexverbindungen $Me[Al(BH_4)_3X]$.

α) $X^- =$ Halogenid, OH^-, NH_2^-, CH_3^-.

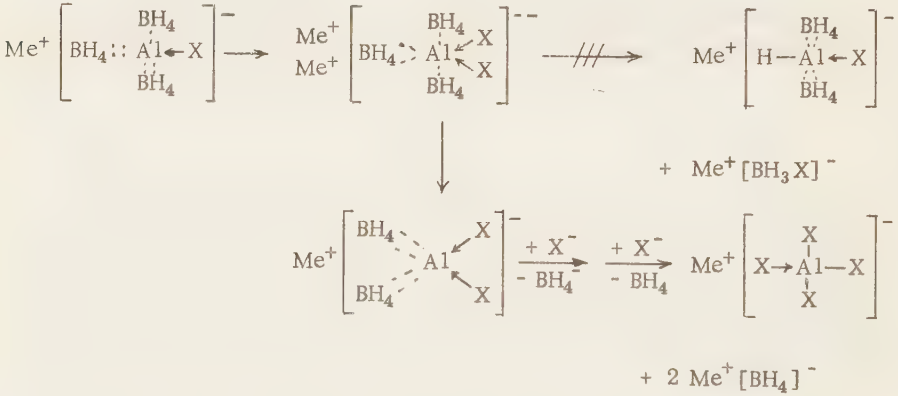
Negativ geladene Teilchen mit freiem Elektronenpaar – Anionen X^- aus Salzen MeX – werden von $Al(BH_4)_3$ in gleicher Weise angelagert wie Neutralbasen.



Der entstehende Komplex besitzt die nebenstehende Struktur.

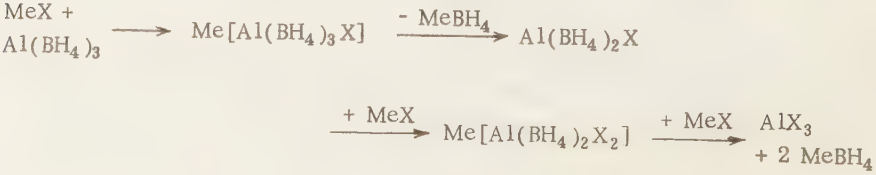
Als Zerfallsreaktion tritt bei den Halogeniden neben der thermischen Zersetzung (H_2-Entwicklung) die rückläufige Spaltung in die Ausgangsstoffe $Al(BH_4)_3$ und MeX ein.

Bei sehr starken Lewis-Basen wie OR^-, NH_2^- oder CH_3^- beobachtet man eine andere Folgereaktion. Dabei ist es für die heterogene Reaktion $-Al(BH_4)_3$ und festes, überschüssiges MeX – zwar nicht beweisbar, aber nach den konduktometrischen Messungen (Versuch 42) doch wahrscheinlich, dass die Zerfallsreaktion über intermediäre Di-Additionsprodukte verläuft. Nach der Leitfähigkeitsmessung ist nämlich das Monoadditionsprodukt $Li[Al(BH_4)_3(CH_3)]$ stabil und zerfällt erst bei Zugabe von weiterer $LiCH_3$-Lösung. Das komplexe Ion $[Al(BH_4)_3X_2]^{--}$ spaltet dabei aber nicht in $[Al(BH_4)_2HX]^-$ und $[BH_3X]^-$ auf, wie es dem Zerfall von $Al(BH_4)_3 \cdot 2$ THF (Versuch 7) entsprechen würde, sondern es entstehen ausschliesslich die in diesem Falle anscheinend stabileren Ionen $[BH_4]^-$ und $[Al(BH_4)_2X_2]^-$. Letzteres reagiert dann sofort mit überschüssigem MeX weiter bis zu AlX_4^- bzw. AlX_3:



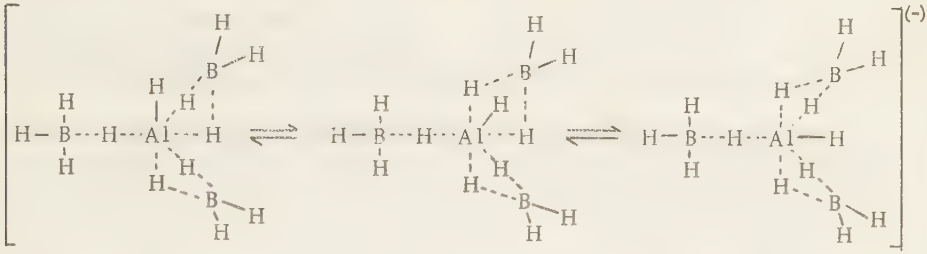
Als Ursache des Zerfalls kann wieder eine bindungsmässig übersättigte Struktur (Dezett) gelten, welche sich sofort unter Spaltung in eine stabilere Molekel umgruppiert.

Als weiterer Reaktionsmechanismus liesse sich ein Zerfall der Verbindung $Me[Al(BH_4)_3X]$ in $MeBH_4$ und $Al(BH_4)_2X$, welches mit MeX erneut einen wieder zerfallenden Komplex bildet usw., diskutieren. Auch auf diese Weise wäre das Auftreten von AlX_3 zu erklären, es bliebe nur weniger klar, warum starke Elektronen-Donatoren zu dieser Substitution fähig sind und warum überhaupt $Me[Al(BH_4)_3X]$ gefunden werden kann (Versuch 42),



β) $X^- = H^-$ (Sonderfall Hydrid).

Die exotherme Reaktion des $Al(BH_4)_3$ mit LiH zu sehr beständigen Verbindungen (Versuch 24) weist darauf hin, dass das formell den Halogeniden entsprechende Hydrid H^- mit $Al(BH_4)_3$ eine energetisch besonders günstige Verbindung bilden kann. Zeichnet man die möglichen Strukturen des Ions $[Al(BH_4)_3H]^-$ auf:



+ 3 Formeln für das untere BH_4,

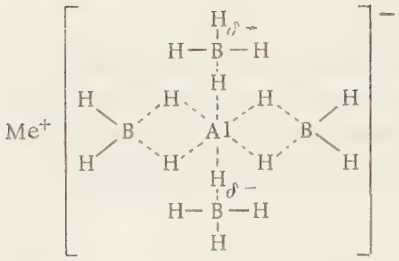
so erhält man, ähnlich wie oben für $AlH(BH_4)_2 \cdot R$ schon beschrieben (Absatz b), mesomere Strukturen, bei denen das eingetretene H-Atom am Aluminium in Bindung mit BH_3-Gruppen tritt.

Bei diesem Molekül (2 BH_4-Gruppen mit Wasserstoff-Doppelbrücken-Bindung, 1 BH_4-Gruppe mit Einfachbrückenbindung, welche durch Isomerie ihre Rollen vertauschen können) findet man letztlich pro BH_4-Gruppe 6 mesomere Formeln. Der experimentelle Befund stimmt mit dieser Resonanzstabilisierung, welche nur bei $X^- = H^-$ möglich ist, überein.

In Äther wird diese Mesomerie durch die koordinative Anlagerung von Lösungsmittel aufgehoben; hier reagiert der Komplex dann mit weiterem LiH unter Austausch der Liganden. Letztlich bildet sich $LiAlH_4$ und $LiBH_4$ (Versuch 26).

γ) $X^- = MeH_4^-$.

$Al(BH_4)_3$ bildet mit $MeBH_4$ bzw. $MeAlH_4$ reversibel Anlagerungsverbindungen, z. B. mit $LiBH_4$ die Verbindung $Li[Al(BH_4)_4]$. Nun besitzt aber das Boratom im Boranat-Ion BH_4^- gar kein freies Elektronenpaar, dürfte also auch keine nukleophile Additionsreaktion geben können. Der eindeutige experimentelle Befund der Verbindungsbildung (Versuche 28 bis 40) zwingt daher zu der Annahme, dass diese Gruppe auch über 1 H-Atom angelagert werden kann. Man erhält dann eine Strukturformel (einige isomere Formen) mit zwei über Doppel- und zwei über Einfachbrückenbindungen mit dem Al verbundenen BH_4-Gruppen.



Die Anhäufung von 4 BH_4-Gruppen senkt die thermische Beständigkeit, so dass der Komplex $Li[Al(BH_4)_4]$ rascher als $Al(BH_4)_3$ unter Wasserstoffentwicklung zerfällt.

Die nicht isolierbaren Zersetzungsprodukte besitzen wahrscheinlich, ähnlich wie das beim thermischen Zerfall von $Al(BH_4)_3$ entstehende AlB_3H_9 [4], Bindungen zwischen Aluminium und Bor.

Aus $Al(BH_4)_3$ und $LiAlH_4$ bildet sich reversibel $Li[Al(BH_4)_3(AlH_4)]$. Dieser Komplex ist weniger symmetrisch und daher energiereicher als $Li[Al(BH_4)_4]$. Er zerfällt schon beim Belichten unter H_2-Entwicklung und Graufärbung (Al-Bildung, Versuch 37).

In Äther tritt zwischen $Li[Al(BH_4)_3(AlH_4)]$ und überschüssigem $LiAlH_4$ ein Austausch der Liganden ein. Es bildet sich $LiBH_4$ und $(AlH_3)_\infty$ bzw. $LiAl_2H_7$ (Versuche 38 und 39).

2) Zusammenfassende Betrachtung der Komplexverbindungen des Aluminiums

Die bisher geschilderten Verbindungen besitzen die allgemeine Formel $Me^+[AlY_4X]^-$, wobei Y = BH_4, X = F, Cl, Br, H, OR, NH_2, CH_3, BH_4 oder AlH_4 war. Es konnte nun gezeigt werden, dass auch Y variiert werden kann. Aluminiumtrimethyl $Al(CH_3)_3$ (Y = CH_3) bildet mit Salzen LiX ebenfalls Komplexverbindungen $Li[Al(CH_3)_4X]$ (Versuche 46 und 47, X = Br bzw. BH_4).

Ein Vergleich der bekannten Komplexverbindungen des Aluminiums zeigt, dass man sich diese durch teilweise Substitution des $LiAlH_4$ durch X und Y abgeleitet denken kann. Die einfachsten Komplexe (X = Y) sind dann: $LiAlH_4$ [2], $LiAlCl_4$, $LiAl(OR)_4$, $LiAl(NH_2)_4$ (noch nicht dargestellt), $LiAl(CH_3)_4$ [8] und $LiAl(BH_4)_4$. Nach ihnen lassen sich dann die anderen Verbindungen (X≠Y) einordnen. So kann man die in dieser Arbeit gefundenen Komplexe $Li[Al(BH_4)_3X]$ auf das hier erstmals dargestellte $Li[Al(BH_4)_4]$ zurückführen, ebenso $Li[Al(CH_3)_3X]$ auf $Li[Al(CH_3)_4]$. Auch andere, früher nachgewiesene Verbindungen wie etwa $LiAl_2H_7 = Li[AlH_3(AlH_4)]$ und $Li[AlH_3(BH_4)]$ [5] (Grundsubstanz $LiAlH_4$) oder etwa $NaF \cdot 2\,Al(C_2H_5)_3$ [10] (Grundsubstanz $Na[Al(C_2H_5)_4]$) lassen sich in dieses Schema einordnen.

Nomenklatur:

Werden Komplexe mit Aluminium als Zentralatom nach der von WERNER eingeführten Weise bezeichnet, so ist die Bezeichnung der Liganden X und Y dem Namen Alanat vorauszustellen. Es ergibt sich etwa für:

$Li[Al(BH_4)_3Cl]$	Lithium-triboranato-chloro-alanat,
$Li[Al(CH_3)_3(BH_4)]$	Lithium-trimethylo-boranato-alanat.

Die einfachen und schon lange bekannten Verbindungen wie z. B. $Na[Al(OH)_4]$ = Natriumhydroxoaluminat werden aber besser nicht in das System mit $MeAlH_4$ als Bezugssubstanz gezwungen. Im Sprachgebrauch sind ferner üblich für den Fall X = Y:

$Li[AlH_4]$	Lithium-aluminium-hydrid,
$Li[Al(BH_4)_4]$	Lithium-aluminium-boranat.

3) Komplexbildung bei anderen Boranaten als $Al(BH_4)_3$

Wie die Untersuchungen am $Be(BH_4)_2$ (Versuche 48, 49 und 50) zeigten, reagieren auch andere Boranate als $Al(BH_4)_3$ nach der allgemeinen Gleichung

$$n\,Li\,X + Me^m(BH_4)_m \longrightarrow Li_n[Me^m(BH_4)_mX_n].$$

Dies bestätigen schon die früher aufgefundenen „Tripel-Hydride" des Fe, Co und Ni[11]; ferner die von G. SCHRAUZER etwa gleichzeitig durchgeführten Versuche (ausser am Al) am Ga und In[5]. Auch die bei Arbeiten an gleichen Verbindungen des Zn, Cd und Ti^{+3} erhaltenen Ergebnisse[12] sichern obige Gleichung.

Es ist zu erwarten, dass im Laufe der Zeit bei fast allen Boranaten[13] derartige Verbindungen nachzuweisen oder darzustellen sind. Dabei lässt sich vorhersagen, dass diejenigen Komplexe am beständigsten sind, bei denen $X = H^-$ ist, daneben dürften die Komplexe mit $X = BH_4^-$ wegen des Ausschlusses von Folgereaktionen leichter zugänglich sein. Auf diese Weise durfte es auch gelingen, noch unbekannte oder fragliche, sehr instabile Boranate durch Komplexbildung zu stabilisieren und nachzuweisen.

4) Technische Anwendbarkeit der gefundenen Ergebnisse

Mit Hilfe der erhaltenen Verbindungen kann $Al(BH_4)_3$ in Form relativ gefahrlos hantierbarer Addukte den verschiedenartigsten Verwendungszwecken zugeführt werden.

a) Lagerung und Versand von lösungsmittelfreiem $Al(BH_4)_3$.

Obwohl $Al(BH_4)_3$, entgegen früheren Literaturangaben[2], auch in reiner Form lagerbar ist[4], wird man es vorziehen, eine stabile, feste, an der Luft nicht entzündliche Substanz zu verwenden, aus welcher $Al(BH_4)_3$ wieder fast quantitativ zurückgewonnen werden kann. Wie die Versuche mit Alkalihalogeniden zeigten (Versuche 11 bis 16), kann man $Al(BH_4)_3$ etwa an Natriumchlorid anlagern und durch Erwärmen und Abpumpen wieder abtrennen.

b) Verwendung von $Al(BH_4)_3$ zum Hydrieren organischer Substanzen.

Bei diesen in Lösung verlaufenden Reaktionen wird man $Al(BH_4)_3$ als Ätherat $Al(BH_4)_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ einsetzen. Diese Flüssigkeit ist in organischen Lösungsmitteln löslich, vollständig stabil und an der Luft nicht selbstentzündlich.

c) Verwendung von $Al(BH_4)_3$ als Treibstoff.

Als flüssiger Treibstoff kann $Al(BH_4)_3$ selbst oder das ungefährlichere Ätherat verwendet werden. Bei Pulverraketen kann der stabile, nicht selbstentzündliche Komplex $Li[Al(BH_4)_3H]$ (aus LiH und $Al(BH_4)_3$) oder auch der Komplex $Li[Al(BH_4)_4]$ verbrannt werden, welcher zwar weniger beständig ist, dafür eine grössere Verbrennungswärme besitzt.

C. Beschreibung der Versuche

1) Arbeitsmethodik

a) Stock'sche Hochvakuumapparatur[14)]

Aluminiumboranat, Diboran und die meisten anderen Hydride sind sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindliche Substanzen, welche sich an der Luft spontan entzünden oder aber doch mehr oder weniger rasch hydrolysieren. Lösungen der gasförmigen Hydride in unpolaren Lösungsmitteln, zum Beispiel in Kohlenwasserstoffen wie Petroläther oder Sinarol, zeigen einen so hohen Partialdruck der Solventien, dass die experimentellen Schwierigkeiten nicht vermindert werden. In polaren Lösungsmitteln wie Diäthyläther oder Tetrahydrofuran wird das Aluminiumboranat wohl durch die Bildung stabiler Additionsverbindungen in eine handlichere Form gebracht, zugleich ändern sich aber auch die chemischen Eigenschaften.

Diese Schwierigkeiten lassen sich umgehen durch Anwendung einer Hochvakuumapparatur. Da sich $Al(BH_4)_3$ und auch $(BH_3)_2$ in Schliffett merklich lösen und so bei Gebrauch von Hähnen ein quantitatives Arbeiten nicht möglich ist, musste mit einer Stock-Apparatur (Hg-Ventile) gearbeitet werden. Dies brachte zugleich den Vorteil mit sich, dass mit sehr kleinen Mengen von Hydriden gearbeitet werden konnte, wodurch deren explosionsartiges Verbrennen im Falle eines Glasbruches verhältnismässig harmlos würde.

Da die allgemeinen Teile einer solchen HV-Apparatur von A. Stock bereits eingehend beschrieben wurden[14)] und Ergänzungen dazu in Kürze von Dr. O. STECHER veröffentlicht werden, soll die selbstgebaute HV-Apparatur (AR-Glas) im folgenden nur kurz beschrieben werden.

I. Pumpen- und Leitungssystem.

Die Pumpengruppe zeigt die übliche Anordnung (vgl. Abb. 3): Quecksilber-Diffusionspumpe Q, Kapselpumpe R, Vorvakuumkolben V und Pumpenfalle F. Daran schliesst sich die durch die ganze Apparatur ziehende Hauptleitung H (10 mm lichte Weite) an. Die parallel dazu verlaufende Substanzleitung N (7 mm lichte Weite) ist nur mit Stockventilen und also fettfrei ausgerüstet. Mit diesen beiden Leitungen sind die einzelnen Apparaturteile verbunden.

In der Pumpengruppe wird auch entstehender Wasserstoff, nach Abtrennen anderer Gase in der Silikagel-Falle S (-196°), gesammelt. Er kann dann mit der Toepler-Pumpe T in das Volumen U gebracht und dort durch Druckmessung bestimmt werden.

II) Messgruppe und Vorratsteil für Gase.

Die einzelnen Messgeräte:

Tensionsmessrohr I (in 1/10 ml geteilt), Manometer 5 mm innerer Ø,
Tensionsvergleichsröhrchen J,
Schmelzpunktsapparat C nach Stock,
Kolben G zur Molekulargewichtsbestimmung bzw. zum Abmessen von Gasen,
Tensiometer D für Dampfdruckmessungen oberhalb Zimmertemperatur

Die Kompensation des Druckes (Nullmanometer) erfolgt über X. G und D sind an KPG-Präzisionsmanometer (10 mm = 1 ml) mit Spiegelskala angeschlossen, Genauigkeit der Ablesung ± 0.1 mm. Als Vergleichsmanometer dient das mittlere Rohr, welches zugleich Manometer der seltener benützten Toeplerpumpe ist.

Ferner sind noch einige Vorratskolben für Gase, teilweise durch feinen Maschendraht geschützt, an diese Gruppe angeschlossen.

III) Einführungs- und Entnahmegruppe.

Für fettempfindliche Substanzen:

Abschmelzampullen A,
Ampullenöffner O, der die Kapillare eingekitteter Ampullen abbricht.

Sonstige Stoffe können mit an Schliffverbindungen angebrachten Kolben, Wägegefässen oder auch Schlenkrohren mit Hahn entnommen oder eingeführt werden. Für Gase wird eine Glocke mit G 4-Fritte, welche in Hg taucht, verwendet.

IV) Apparat für isotherme Destillation (nach Stecher)

Kolonne W mit Dephlegmator (konstante Temperatur) und Entnahmeventil Z, dessen Einstellung über die Kompensationseinrichtung geregelt wird.

V) Fallenreihe für die fraktionierte Kondensation.

In jede Falle kann unter Pumpen kondensiert werden, auch können Mittelfraktionen direkt entnommen werden.

VI) Vorratsteil für Flüssigkeiten.

Die in den Ampullen gelagerten Stoffe kommen nur mit Glas und Quecksilber in Berührung. Über F können Substanzen, nach Vorlage von Lösungsmittel auch als Lösung, entnommen werden.

VII) Ansatzmöglichkeit für spezielle Apparaturen.

Während die bisherigen Teile allgemein verwendbar sind und nur gelegentlich

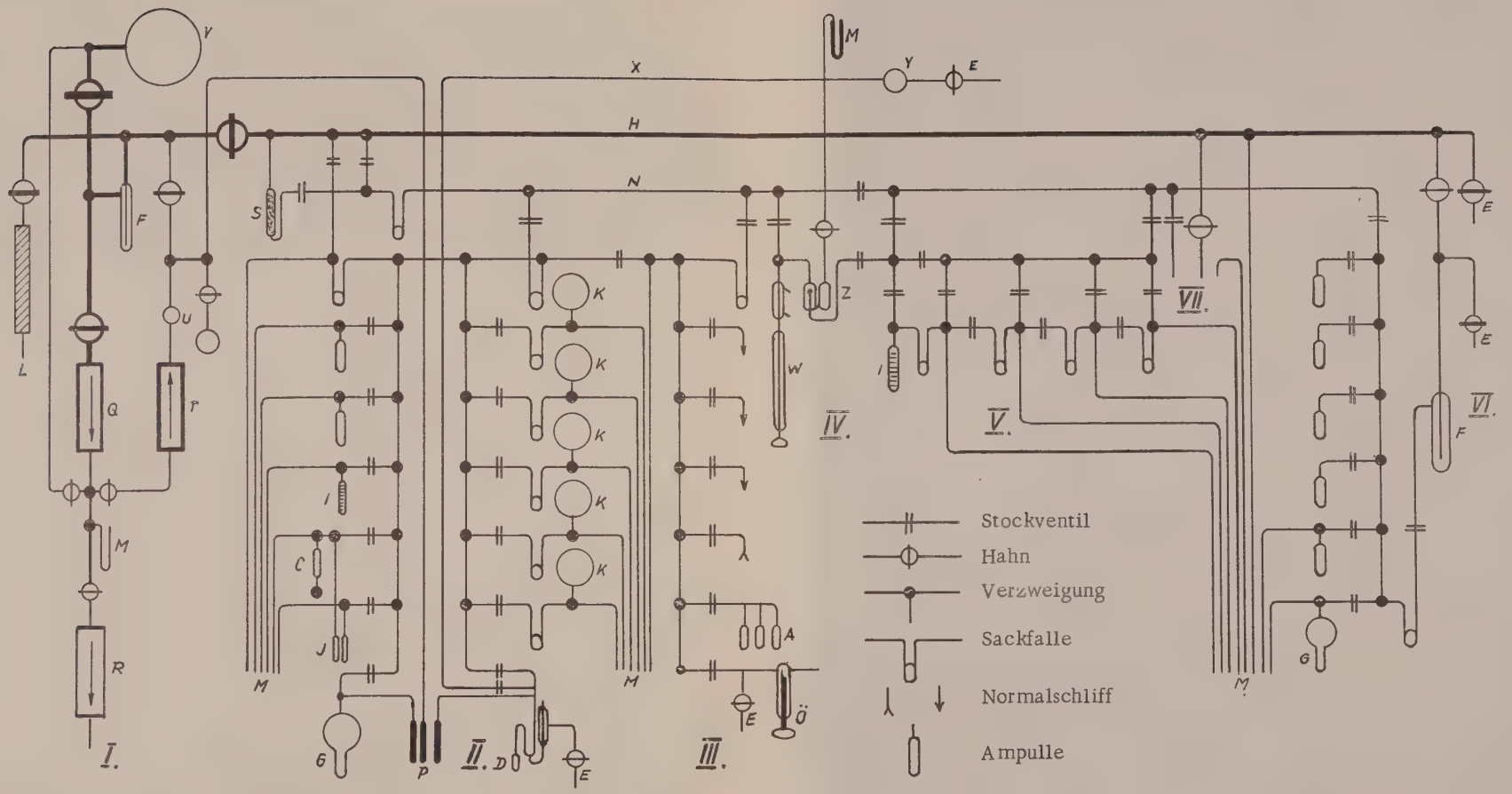


Abb. 3 Stockapparatur

Gruppen:

I) Pumpen- und Leitungssystem
II) Mess- und Vorratsteil für Gase
III) Einführungs- u. Entnahmegruppe
IV) Apparat für isoth. Destillation
V) Apparat für frakt. Kondendation
VI) Vorratsteil für Flüssigkeiten
VII) Ansatz für spez. Apparaturen

A) Abschmelzampullen
B) Schmelzpunktsapparatur
D) Tensiometer
E) Evakuierungsansatz
F) Falle mit Schliff
G) Gasmesskolben
H) Hauptvakuumleitung
I) Tensionsmessrohr
J) Tensionsvergleich

K) Gasvorratskolben
L) Luftreinigung
M) Manometer
N) Substanzleitung
O) Ampullenöffner
P) KPG-Manometer
Q) Quecksilberpumpe
R) Kapselpumpe
S) Silikagel-Falle

T) Töplerpumpe
U) Volumina von T)
V) Vorvakuumkolben
W) Kolonne
X) Kompensationsleitung
Y) Kompensationsvolumen
Z) Frittenventil

zur Reinigung ausgebaut werden, können hier nur kurzfristig verwendete Versuchsanordnungen angeblasen werden.

b) Apparatur zur Darstellung flüchtiger Boranate aus Lithiumboranat und Metallchlorid

Das von SCHLESINGER angegebene Verfahren[2] wurde abgewandelt, um es der Darstellung von kleineren Mengen an Boranaten unter Verwendung von ätherischer $LiBH_4$-Lösung anzupassen. Zugleich sollte das Verfahren möglichst gefahrlos werden. Die entwickelte Apparatur, die über die Leitungen H und N bei VII (siehe Schema auf S. 28) an die HV-Apparatur angeschlossen wurde, zeigt nachstehende Zeichnung. (Bezeichnungen siehe Abb. 3, Stock-Apparatur.)

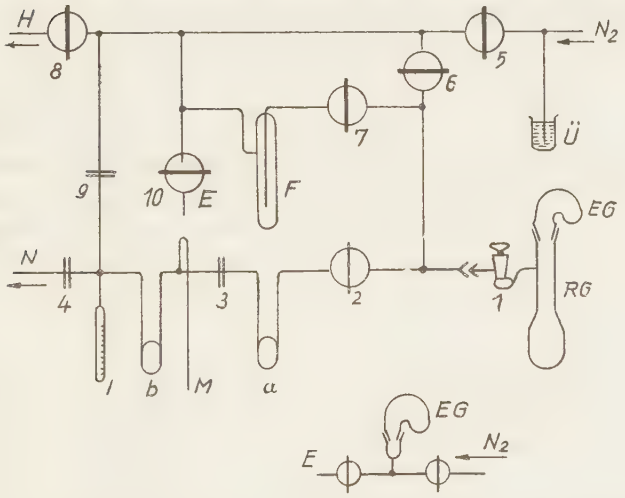


Abb. 4 Apparatur zur Darstellung flüchtiger Boranate

Arbeitsweise:

a) $LiBH_4$: In das trockene Reaktionsgefäss RG wird bei Gegenstrom von O_2-freiem, trockenem Stickstoff (über Hahn 5, 6, 1; Ü = Überdruckventil mit Hg) ätherische $LiBH_4$-Lösung eingefüllt, das Gefäss verschlossen, mit flüssigem Stickstoff gekühlt, vorevakuiert (Hahn 1, 7, 10) dann hochevakuiert (Hahn 8) und der Äther unter Rühren mit einem Magnetrührer in die Schliffalle F überkondensiert. Das zurückbleibende Ätherat spaltet den gebundenen Äther im HV bei Raumtemperatur langsam (5-10 Stunden), bei 100° rasch (1-2 Stunden) quantitativ ab[15].

b) Metallchlorid, z. B. $AlCl_3$ oder $BeCl_2$: In einer getrennten Anordnung wird das Chlorid in das Einwurfgefäss EG eingewogen und dieses wiederholt evakuiert und mit reinem N_2 gefüllt, um anhaftendes HCl zu entfernen.

c) An das mit N_2 gefüllte Reaktionsgefäss RG mit dem trockenen $LiBH_4$ wird das Einwurfgefäss EG mit dem Chlorid angesetzt. Dann wird evakuiert und die Stoffe bei geschlossenem Hahn 1 durch Drehen der Schliffe (NS von EG und NS zwischen Hahn 1 und 2) zusammengebracht und mit dem Magnetrührer gemischt. Das entstehende Boranat wird zuerst bei Raumtemperatur, dann 2 Stunden bei 100-150° abgepumpt (über 1, 2, 3, 9, 8) und in der mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle a gesammelt. Das mit etwas Diboran verunreinigte Rohprodukt wird darauf in die Falle b (-140°, gekühltes Propan) umkondensiert und ist dann rein (0°-Tension mit Manometer M). Die Ausbeute kann im Messrohr I bestimmt werden.

d) Zu dem Rückstand im Reaktionsgefäss RG wird wieder der Äther aus der Falle F kondensiert, das Gefäss dann mit N_2 gefüllt und von der Apparatur entfernt. Der Inhalt wird mit Methanol hydrolysiert.

c) Apparatur zur Umsetzung von Aluminiumboranat mit Metallchloriden

Muss die Metallverbindung MeX als ätherische Lösung oder Suspension eingesetzt werden, so wird diese (vgl. nachstehende Zeichnung) in das Reaktionsgefäss RG einpipettiert (N_2-Gegenstrom) und der Äther unter Rühren (Magnetrührer) in die Schliffalle F überkondensiert. Die letzten Reste werden im HV unter Erwarmen von RG abgepumpt.

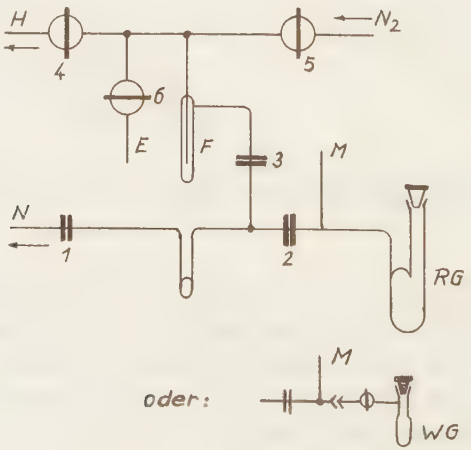


Abb. 5 Apparatur zur Umsetzung von $Al(BH_4)_3$ mit MeX

Unempfindliche Salze werden bequemer in das Wägegefäss WG eingefüllt, dieses evakuiert, gewogen und an die Apparatur angesetzt.

Dann wird eine abgemessene Menge $Al(BH_4)_3$ in die Sackfalle kondensiert und gasförmig zu dem Salz MeX in RG bzw. WG zutreten gelassen. Bei exothermer Reaktion zeigt sich eine merkliche Erwärmung des Gefässes. Den Verlauf der Umsetzung zu nicht flüchtigen Verbindungen kann man am Rückgang des Druckes (Manometer M) verfolgen. Ist die Umsetzung nicht vollständig, so wird nach einiger Zeit das überschüssige $Al(BH_4)_3$ bei -50 bis -40° abgepumpt und gemessen. Der meist als Nebenprodukt entstehende Wasserstoff wird mit der Toeplerpumpe gesammelt und gemessen. Entstehen andere flüchtige Reaktionsprodukte, so werden diese in die allgemeinen Teile der Stock-Apparatur überführt und dort bestimmt.

Das Reaktionsprodukt wird in einem Aluminiumblock erwärmt. Ein messbarer Zersetzungsdruck an $Al(BH_4)_3$ beweist die Umkehrbarkeit der Anlagerungsreaktion.

Soll das Verhalten der Reaktionsprodukte an der Luft oder bei der Hydrolyse studiert werden, so wird das Gefäss mit reinem Stickstoff gefüllt und die Substanz bei N_2-Strom entnommen.

d) Gerät zur konduktometrischen Titration in Diäthyläther[5)]
(z. B. $Al(BH_4)_3$ mit $LiBH_4$)

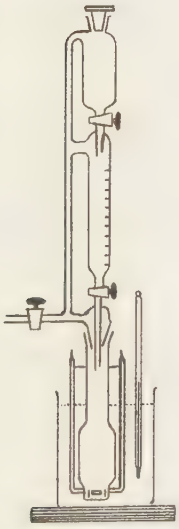


Abb. 6 Gerät zur konduktometrischen Titration

Messgerät:

Das von H. Pusl, München hergestellte Gerät (s. nebenstehende Zeichnung) zeigt in drei wahlweise einschaltbaren Bereichen (15-1500, 150-15000, 1500-150000 Ohm) direkt den Widerstand an. Eine Vorrichtung zur Temperaturkorrektur erlaubt vergleichbare Messungen bei wechselnder Raumtemperatur.

Leitfähigkeitszelle:

In dem zylindrischen Gefäss von etwa 50 ml Inhalt sind zwei Platinelektroden eingeschmolzen. Ein kleiner, in Kunststoff eingehüllter Magnet wird mit einem Magnetrührer gedreht. Das Gefäss kann zur Konstanthaltung der Temperatur in ein Bad getaucht werden.

Bürette:

Die 10 ml Bürette mit Schellbachstreifen sitzt mit einem NS 14. 5 auf der Zelle. Am Kopf trägt sie ein Vorratsgefäss zum Nachfüllen. Die einzelnen Abschnitte sind untereinander über eine Nebenleitung verbunden. Nach Füllung mit Stickstoff kann also im geschlossenen System gearbeitet werden.

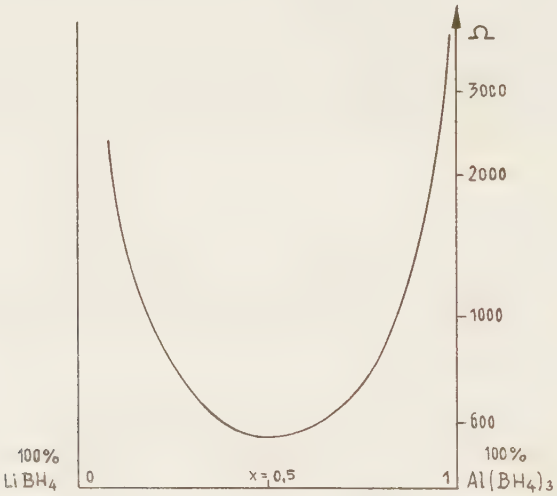


Abb. 7 Leitfähigkeitskurve $Al(BH_4)_3$ + $LiBH_4$

Auswertung der Messwerte:

Der zu jedem Widerstandswert gehörende Molenbruch x wird wie folgt berechnet:

ml_a = ml vorgelegte Lösung, c_a = deren Konzentration

ml_b = ml zugegebene " , c_b = " "

$$\text{Molenbruch: } x_a = \frac{ml_a \cdot c_a}{ml_a \cdot c_a + ml_b \cdot c_b}$$

$$= \frac{ml_a}{ml_a + ml_b \cdot \frac{c_b}{c_a}}$$

Zur graphischen Auswertung wird auf einfach logarithmisch geteiltem Millimeterpapier der Widerstand als Funktion des Molenbruches x aufgezeichnet.

Man erhält Kurven, deren Extremwerte bei bestimmten x-Werten liegen, aus welchen dann Verhältnisse einfacher Zahlen folgen, etwa für x = 0.5 eine Zusammensetzung 1 : 1.

e) Analysenmethoden

Die Identifizierung von bereits bekannten Substanzen wird beim Arbeiten in einer HV-Apparatur zweckmässig durch Tensionsmessung oder Schmelzpunktsbestimmung erfolgen. Nur bei festen Stoffen oder bei bis dahin unbekannten Gasen ist eine Analyse unumgänglich. Für nicht verflüchtigbare, luftempfindliche Verbindungen gilt dabei die Einschränkung, dass häufig eine Abtrennung von festen Beimengungen in der HV-Apparatur selbst unmöglich ist und eine Analyse nutzlos wäre. Im einzelnen werden die Elemente wie folgt bestimmt:

Wasserstoff:

Die zu analysierende Substanz wird im HV hydrolysiert, indem je nach den anderen Bestandteilen Methanol oder THF und H_2O oder THF und HCl oder THF und Essigsäure zukondensiert werden. Pro Hydridion entsteht dann 1 Mol H_2, welches mit der Toeplerpumpe abgepumpt und gemessen wird.

Eine Wasserstoffbestimmung ausserhalb der HV-Apparatur, etwa bei der Gehaltsbestimmung ätherischer Hydridlösungen, wird in der von H. GRAF [21] angegebenen Anordnung durchgeführt. Hierbei wird der bei Hydrolyse von einigen ml Hydridlösung entstehende Wasserstoff in einem Messzylinder über konz. H_2SO_4 aufgefangen und die erhaltene H_2-Menge auf Normalbedingungen umgerechnet.

Bor:

Nach Hydrolyse der Substanz mit Methanol wird der entstandene Borsäureester $B(OCH_3)_3$ von den nicht flüchtigen Produkten weg und in eine Schliffalle kondensiert, hier dann Wasser zugegeben und das Bor nach Zusatz von Mannit mit n/10 NaOH titriert (Indikator zur Neutralisation vor Mannitzugabe Methylrot, dann Phenolphthalein).

Aluminium:

Bei Gasen entspricht im allgemeinen 1 Mol auch 1 Al-Grammatom. In festen Stoffen wird Aluminium nach Möglichkeit aus der Differenz bestimmt, sonst nach der Hydrolyse als $Al(OH)_3$ gefällt und als Oxyd gewogen.

Halogen:

Chlorid oder Bromid werden mit n/10 $AgNO_3$ nach MOHR titriert.

Stickstoff:

Der als Ammoniak bzw. als Derivat hiervon vorliegende Stickstoff wird mit NaOH als Amin in Freiheit gesetzt und zu vorgelegter n/10 HCl destilliert. Die unverbrauchte HCl wird dann mit n/10 NaOH neutralisiert und der Stickstoffgehalt aus der Differenz errechnet.

Alkalimetalle:

Die freien Basen werden nach der neutralen Hydrolyse — mit Methanol oder mit THF und H_2O — mit n/10 HCl gegen Methylrot, auch neben Bor und Aluminium, titriert.

2) Darstellung der Ausgangsstoffe

Lithiumhydrid LiH

Das von der Hans-Heinrich-Hütte, Langelsheim, überlassene, körnige (2-4 mm) Produkt wird unter Diäthyläther zerkleinert. Besonders günstige Ergebnisse — eine sehr gleichmässige Suspension — werden mit der von H. NÖTH entwickelten, rotierenden Kugelmühle[12] erzielt. Die Suspension, deren Konzentration durch acidimetrische Titration bestimmbar ist, kann bequem in Reaktionsgefässe einpipettiert werden. Der Äther lässt sich im HV rasch quantitativ abdestillieren.

Lithiumboranat $LiBH_4$

Nach dem von O. KLEJNOT ausgearbeiteterem Verfahren[13] wird $LiBH_4$ aus LiH-Suspension und Borfluorid-Diäthylätherat hergestellt, indem zuerst aus LiH und BF_3 Diboran $(BH_3)_2$ erzeugt wird und dieses dann in einem zweiten Gefäss mit LiH zu $LiBH_4$ reagiert. Als Katalysator wird $LiBH_4$ zugesetzt; bei $LiBH_4$, welches danach zur Darstellung von $Al(BH_4)_3$ verwendet wird, bewährte sich $LiAlH_4$.

Ätherische Lösungen von $LiBH_4$ können im HV durch Abpumpen des Äthers leicht in freies $LiBH_4$ überführt werden.

Diboran $(BH_3)_2$

Nach O. KLEJNOT[15] ist $(BH_3)_2$ aus $LiBH_4$ und BF_3-Ätherat darstellbar. Das Rohprodukt wird durch fraktionierte Kondensation gereinigt.

Aluminiumboranat $Al(BH_4)_3$

Ausgehend von dem von H. I. SCHLESINGER angegebenem Verfahren[2] werden, wie auf Seite 27 beschrieben, $LiBH_4$ und $AlCl_3$ (Merck, pro synthesi, etwa 50% Überschuss), umgesetzt. Die Ausbeute kann bis zu 98.5% betragen[4].

Berylliumboranat $Be(BH_4)_2$

Analog der Darstellung von $Al(BH_4)_3$ wird $LiBH_4$ und frisch sublimiertes $BeCl_2$ umgesetzt und reines $Be(BH_4)_2$ erhalten[2].

Lithiumalanat $LiAlH_4$

Bei der Umsetzung von LiH mit $AlCl_3$ in Diäthyläther erhält man nach A. E. FINHOLT[9] eine Lösung von $LiAlH_4$, aus welcher die ätherfreie Verbindung dargestellt werden kann (HV, 100°).

Lithiummethyl $LiCH_3$

Nach Angaben von K. ZIEGLER[16] bzw. G. HÖCKELE[17] wird aus Lithium und Methylchlorid in Äther eine Lösung von $LiCH_3$ erhalten, welche sich in die freie Verbindung überführen lässt.

Aluminiumtrimethyl-Ätherat $Al(CH_3)_3 \cdot O(C_2H_5)_2$

Man erhält es nach D. T. HURD[7], indem man CH_3MgBr (aus Mg und CH_3Br) mit $AlCl_3$ in Äther umsetzt und das dabei gebildete $Al(CH_3)_3 \cdot OEt_2$ abdestilliert.

Sonstige Ausgangsstoffe

Die anderen, meist kauflichen oder rasch hieraus herstellbaren Verbindungen sind bei den jeweiligen Versuchen beschrieben.

3) Umsetzung von Aluminiumboranat mit Neutralbasen

Versuch 1

Zweck: Umsetzung von Aluminiumboranat mit Diäthyläther im Molverhaltnis 1 : 1.

Apparatur: Fallenreihe der Stockapparatur siehe Abb. 3, Gruppe V

Ausgangsstoffe: $Al(BH_4)_3$, 0° Tension 119.5 mm,
0.58 mMol (p = 16.0 mm, t = 17.2°, v = 657 ml).
$O(C_2H_5)_2$, mit $LiAlH_4$ absolutiert, 0° Tension 188 mm,
0.59 mMol (p = 16.5 mm, t = 18.5°, v = 657 ml).

Durchführung: Die beiden Stoffe wurden zusammenkondensiert; beim Auftauen reagierten sie miteinander (leichtes Nebeln). Nach Abpumpen des leichter flüchtigen Anteils, der als der im geringen Überschuss vorhandene Äther bestimmt werden konnte (p_{-50} = 9 mm) blieb eine klare Flüssigkeit ohne messbaren Dampfdruck (bei 20°) zurück. Diese Additionsverbindung war im HV bei höherer Temperatur (die Destillationsleitungen wurden mit asbest-umsponnenem Heizdraht auf etwa 50° erwarmt) unzersetzt transportierbar. Die Substanz schmolz bei +17.9°.

An der Luft entzündet sich das Ätherat nicht spontan, es brennt mit grosser, grüner Flamme unter Verpuffen. Dabei entstehen viel grau-weisse Russflocken.
Die Hydrolyse verläuft schon an feuchter Luft rasch ($(BH_3)_2$-Entwicklung), mit Wasser reagiert die Substanz explosionsartig unter Feuererscheinung.
In Benzol ist das Ätherat gut löslich.

Ergebnis: $Al(BH_4)_3$ bildet mit Diäthyläther eine Additionsverbindung $Al(BH_4)_3 \cdot O(C_2H_5)_2$.

Versuch 2

Zweck: Umsetzung von Aluminiumboranat mit Diäthyläther im Molverhältnis 1 : 2.

Apparatur: Tensiometer D, siehe Schema der Stock-Apparatur Abb. 3

Ausgangsstoffe: $Al(BH_4)_3$: 0.71 mMol (p = 20.0 mm, t = 21.0°, v = 657 ml).
$O(C_2H_5)_2$: 1.42 mMol (p = 40.0 mm, t = 22.7°, v = 657 ml).

Durchführung: Im Apparat für Dampfdruckmessungen oberhalb Raumtemperatur wurde der Dampfdruck des Gemisches gemessen.

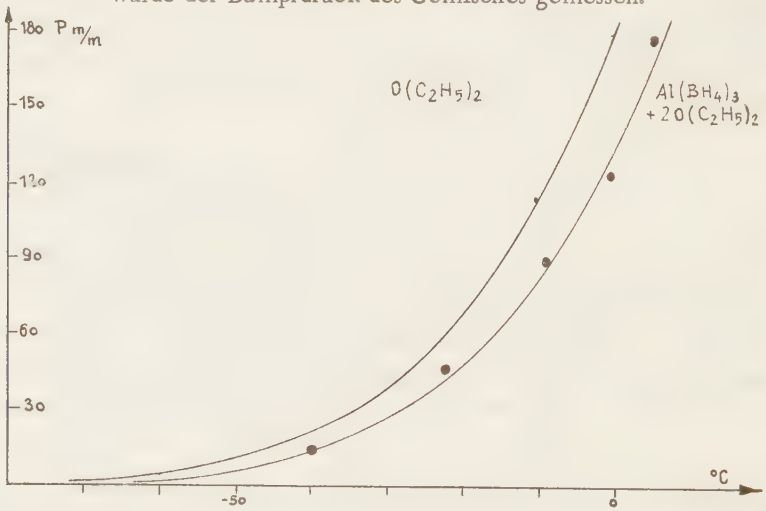


Abb. 8 Dampfdruckkurven für $O(C_2H_5)_2$ und $Al(BH_4)_3$ + 2 $O(C_2H_5)_2$

- 73°	p =	0.5 mm
-40°		14 "
-22°		48.5 "
- 9°		88.5 "
0°		123 "
+ 6°		178 "

Wie das Diagramm zeigt, liegt die gefundene Kurve entsprechend der Dampfdruckerniedrigung unter der von reinem Äther, ohne auf eine Verbindungsbildung hinzuweisen.

Das Reaktionsprodukt ist also eine Lösung des Monoätherats in Äther und kein Diätherat. Der überschüssige Äther wurde bei 20° entfernt und gemessen: 0. 71 mMol (p = 20. 0 mm, t = 22. 3°, v = 657 ml), 0° Tension 190 mm, also praktisch reiner Äther. Das zurückbleibende Monoätherat schmolz scharf bei +17. 8° .

Dampfdruckwerte:

0°	---
22. 3°	1. 6 mm
38°	3. 5 mm
54°	8. 2 mm
71°	17. 0 mm
80. 5°	31. 5 mm
89°	56 mm.

Ab 80° setzte rasche H_2-Entwicklung ein. Aus den Zersetzungsprodukten konnte durch mehrmaliges Fraktionieren Äthan C_2H_6 (p_{-120} = 29 mm) als Produkt der Ätherspaltung isoliert werden.

Ergebnis: $Al(BH_4)_3$ bildet auch mit überschüssigem Diäthyläther nur ein Monoätherat, kein Diätherat.

Versuch 3

Zweck: Verdrängen des Diäthylathers aus dem bei Versuch 2 erhaltenem Ätherat durch Tetrahydrofuran.

Apparatur: Tensiometer D, siehe Stock-Apparatur, Abb. 3.

Ausgangsstoffe: $Al(BH_4)_3 \cdot O(C_2H_5)_2$, 0. 71 mMol (siehe Versuch 2).
THF, 0° Tension 48 mm,
0. 52 mMol (p = 14. 5 mm, t = 22. 3°, v = 657 ml).

Durchführung: Zu dem Diäthylätherat wurde das THF zukondensiert. Das Reaktionsprodukt — klares unverandertes, flüssiges Ätherat und ein weisser, fester Körper — zeigte bei Raumtemperatur einen Dampfdruck von etwa 150 mm. Beim Abpumpen dieses Gases schmolz die weisse Substanz, zurück blieb eine klare Flüssigkeit ohne Dampfdruck.
Flüchtiger Anteil: 0° Tension 185 mm = Diäthyläther,
0. 52 mMol (p = 14. 5 mm, t = 21. 9°, v = 657 ml).
Aus dem Reaktionsrückstand sublimierten beim Stehen über Nacht glasklare Nadeln (Smp. ca. 30°) heraus.

Ergebnis: Aus $Al(BH_4)_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ kann mit THF der Diäthyläther in Freiheit gesetzt werden. Ein gemischtes Di-Additionsprodukt ($Al(BH_4)_3$ + 1 $O(C_2H_5)_2$ + 1 THF) ist offensichtlich nicht beständig oder nur in Gegenwart eines Überschusses an Diäthyläther.

Versuch 4

Zweck: Umsetzung von Aluminiumboranat mit Tetrahydrofuran im Molverhältnis 1:1.

Apparatur: Tensiometer D, siehe Stock-Apparatur, Abb. 3.

Ausgangsstoffe: $Al(BH_4)_3$, 0° Tension 119.5 mm,
0.50 mMol (p = 14.0 mm, t = 23.4°, v = 657 ml).
Tetrahydrofuran, 0° Tension 48 mm,
0.50 mMol (p = 14.0 mm, t = 23.5°, v = 657 ml).

Durchführung: Die beiden Stoffe wurden in Tensiometer zusammenkondensiert. Das erhaltene Addukt, farblose Kristalle, schmolz ohne vorherige Reinigung bei 32-33.5°.

Dampfdruckwerte:

25°	p = 0 mm
32°	0 mm
36°	0.2 mm
46°	0.8 mm
52°	1.6 mm
62°	3.4 mm

Beginn der Zersetzung, $H_2 + B_2H_6$.

Ergebnis: $Al(BH_4)_3$ bildet mit THF eine definierte Additionsverbindung $Al(BH_4)_3 \cdot 1$ THF.

Versuch 5

Zweck: Darstellung von $Al(BH_4)_3 \cdot$ THF nach Versuch 4 und Umsatz desselben mit weiterem Tetrahydrofuran.

Apparatur: Tensiometer D, siehe Stock-Apparatur, Abb. 3.

Ausgangsstoffe: $Al(BH_4)_3$, 0° Tension 121 mm,
0.50 mMol (p = 14 mm, t = 18.3°, v = 657 ml), also geringer Überschuss. Der Umsatz betrug 0.43 mMol, da 0.07 mMol (p = 2 mm, t = 18.2°, v = 657 ml) zurückerhalten wurden.
Tetrahydrofuran, 0° Tension 48 mm,
0.43 mMol (p = 12 mm, t = 18.1°, v = 657 ml).

Durchführung: Zu dem nach Versuch 4 erhaltenen $Al(BH_4)_3 \cdot 1$ THF, Schmelzpunkt 33.5°, wurde weiteres THF zukondensiert, 0.31 mMol (p = 8.5 mm, t = 17.6°, v = 657 ml), Unterschuss.
Das entstandene Di-Tetrahydrofuranat, ein weisser, amorpher Körper, zersetzte sich schon bei Raumtemperatur langsam unter Diboranentwicklung. Der Schmelzpunkt lag zwischen 50° und 57°. Der Zersetzungsdruck (B_2H_6 + THF + H_2) betrug bei 57° bereits 545 mm. (Nach 15 Stunden bei -45° abgepumpt.
p_{-125} = 80 mm. Vgl. B_2H_6 $p_{-124.5}$ = 83 mm.)

Ergebnis: $Al(BH_4)_3 \cdot 1$ THF vermag weiteres THF anzulagern unter Bildung eines Di-THF-Adduktes $Al(BH_4)_3 \cdot 2$ THF. Diese Verbindung zersetzt sich bei Raumtemperatur langsam, bei etwas höherer Temperatur rasch unter B_2H_6-Abspaltung.

Versuch 6

Zweck: Darstellung von $Al(BH_4)_3 \cdot 2$ THF aus Aluminiumboranat und überschüssigem Tetrahydrofuran.

Apparatur: Tensiometer D, siehe Stock-Apparatur, Abb. 3.

Ausgangsstoffe: $Al(BH_4)_3$, 0° Tension 119.5 mm,
0.79 mMol (p = 22 mm, t = 19.1°, v = 657 ml).
THF, 0° Tension 48 mm,
3.44 mMol (p = 95.5 mm, t = 19.3°, v = 657 ml).

Durchführung: Die zusammenkondensierten Stoffe reagierten beim Auftauen miteinander. Vom Reaktionsprodukt, einem weissen Körper mit etwas Flüssigkeit, $p_{0°}$ = 47 mm = THF, wurde bei 0° im Verlaufe von 3.5 Stunden alles Flüchtige abgepumpt. Nach dieser Zeit wurde weiteres THF nur noch sehr langsam abgegeben.
Kondensat: 0° Tension 51 mm, also THF. Zurückerhalten: 1.81 mMol (p = 50 mm, t = 18.5°, v = 657 ml), berechnet für $Al(BH_4)_3 \cdot 2$ THF: $3.44 - 2 \cdot 0.79 = 1.86$ mMol.

Ergebnis: Aus $Al(BH_4)_3$ und überschüssigem THF entsteht ein Di-Tetrahydrofuranat $Al(BH_4)_3 \cdot 2$ THF. Das nicht gebundene THF kann bei 0° abgetrennt werden.

Versuch 7

Zweck: Pyrolyse von $Al(BH_4)_3 \cdot 2$ THF.

Apparatur: Fallenreihe der Stock-Apparatur (Abb. 3), an die das Zersetzungskölbchen angeschmolzen war.

Ausgangsstoff: 0.79 mMol Di-Tetrahydrofuranat vom vorhergehenden Versuch.

Durchführung: Das in einem kleinen Kölbchen befindliche Addukt wurde im Wasserbad langsam erwärmt. Die entstehenden, verflüchtigbaren Substanzen wurden abgepumpt und durch Fallen von 0° bzw. -196° kondensiert. Nach Erwärmung auf 55° war nach etwa 1.5 Stunden alles Verflüchtigbare überdestilliert. Wasserstoff entstand nur in untergeordnetem Masse. Im -196°-Bad kondensierte sich das erwartete $BH_3 \cdot$THF-Addukt, 0.73 mMol (p = 20.5 mm, t = 23.1°, v = 657 ml). Das Addukt wurde mit $N(CH_3)_3$ gespalten, vom $BH_3 \cdot N(CH_3)_3$ getrennt, dann der Überschuss an $N(CH_3)_3$ mit HCl entfernt und dessen Überschuss wieder durch Aufkondensieren auf KOH-Plätzchen gebunden. Der hinterbleibende Rest

besass eine 0° Tension von 50 mm, vgl. THF = 48 mm). Im 0°-Bad kondensierte sich ein weisser, kristalliner Stoff, Schmelzpunkt 12-13°. Im Zersetzungskölbchen blieb eine nicht verflüchtigbare Flüssigkeit zurück, die beim Abkühlen (-196°) glasig erstarrte, bei Raumtemperatur aber wieder flüssig wurde. Das Kölbchen und die 1. Falle wurden von der Apparatur abgeschmolzen, gewogen, eine Al, B, H Analyse durchgeführt und die leeren Gefässe zurückgewogen.

Analyse: 1) Rückstand:
Substanzmenge 18. 85 mg,
Al: 0. 11 mMol (5. 8 mg Al_2O_3),
B: 0. 06 mMol (0. 61 ml n/10 NaOH),
H: 0. 12 mMol (26. 6 Nml H_2 nach Hydrolyse mit CH_3OH),
THF: 0. 21 mMol (ber. aus Differenz = 15. 1 mg).
Aus den gefundenen Werten ergibt sich die Summenformel

$$Al_{1.0}B_{0.5}H_{1.1} \cdot THF_{1.9} \quad ,$$

d. h. , bei der Zersetzung entsteht als Nebenprodukt unter Sprengung des THF-Ringes das Alkoholat $AlH(OR)_2$, (vgl. H. GÖSELE[22]), daneben Borverbindungen.

2) Kondensat im 0° Bad:
Substanzmenge: 90. 2 mg,
Al: 0. 68 mMol (36 mg Al_2O_3),
B: 1. 21 mMol (12. 07 ml n/10 NaOH),
H: 5. 85 mMol (132 Nml H_2 nach Hydrolyse),
THF: 0. 72 mMol (ber. aus Differenz = 51. 7 mg)
Aus den gefundenen Werten ergibt sich die Summenformel

$$Al_{1.0}B_{1.8}H_{8.6} \cdot THF_{1.06} \cdot$$

Es entsteht also das erwartete $Al(BH_4)_2H \cdot THF$.

Ergebnis: $Al(BH_4)_3 \cdot 2$ THF zerfällt bei Raumtemperatur langsam, bei höherer Temperatur rasch in $Al(BH_4)_2H \cdot THF$ und $BH_3 \cdot THF$[5]:

$$Al(BH_4)_3 \cdot 2\ THF \longrightarrow Al(BH_4)_2H \cdot THF + BH_3 \cdot THF.$$

Daneben, etwa 16% der Reaktion, entstehen durch Ätherspaltung Alkoholate, z. B. $AlH(OR)_2$.

Versuch 8

Zweck: Konduktometrische Titration von Aluminiumboranat mit Tetrahydrofuran in Diäthyläther.

Apparatur: Siehe Seite 29.

Ausgangsstoffe: Ätherische $Al(BH_4)_3$-Lösung: 0.45molar.
9.95 mMol $Al(BH_4)_3$ (266 mm, 19.2°, 682 ml) und
21.2 ml (15.25 g) Äther ergaben 22.5 ml Lösung.
THF in Äther: Lösung 2.47molar.
Mischung von 40 ml Äther und 10 ml THF,
1 ml enthielt 0.2 ml = 0.178 g = 2.47 mMol THF.

Durchführung: 5 ml $Al(BH_4)_3$-Lösung wurden mit der THF-Lösung in Äther titriert.

(Kurve Vers. 8 siehe Abb. 9)

ml	x	Ohm
0	1.000	500000
0.2	0.833	150000
0.4	0.714	60000
0.6	0.625	33500
0.8	0.555	26000
1	0.500	15000
1.3	0.435	24000
1.6	0.385	28000
2	0.333	27000
2.5	0.286	22000
3	0.250	20500
4	0.200	17800
5	0.166	19000
7.5	0.117	34000
10	0.099	56000
15	0.062	120000
20	0.047	190000
30	0.032	400000
40	0.024	600000

Beobachtungen:

0.2 ml: Trübung die sich sofort wieder löst.

1 ml: Die Trübung bleibt bestehen.

1.6 ml: Der Widerstand steigt zuerst rasch auf 32500 Ohm, um dann langsam, in 3 min, auf 28000 zu sinken.

3-4 ml: Die Trübung wird schwächer, ein käsiger Niederschlag setzt sich ab, der bei weiterer Zugabe von THF teilweise wieder in Lösung geht.

Der Zusatz von etwas H_2O (Hydrolyse) zur austitrierten Probe änderte die Leitfähigkeit kaum.

Ergebnis: Leitfähigkeitsmaximum bei x = 0.50 : $Al(BH_4)_3 \cdot 1$ THF,
Leitfähigkeitsminimum bei x = 0.33 : $Al(BH_4)_3 \cdot 2$ THF,
Leitfähigkeitsmaximum bei x = 0.20 : $Al(BH_4)_3 + 4$ THF.
Eine Verbindung der letzteren Zusammensetzung konnte bei den vorhergehenden Versuchen nicht beobachtet werden und entspräche einer Zerlegung von $Al(BH_4)_3$ gemäss $Al(BH_4)_3 + 4$ THF $\longrightarrow$
$\longrightarrow$ $AlH_3 \cdot$THF + 3 $BH_3 \cdot$THF.
Widerstand einer 0.45molaren äth. $Al(BH_4)_3$-Lösung: 500000 Ohm.

Versuch 9

Zweck: Konduktometrische Titration von Aluminiumboranat mit Diäthyläther in Tetrahydrofuran.

Apparatur: Siehe Seite 29.

Ausgangsstoffe: $Al(BH_4)_3$-Lösung in THF: 0.50molar.
3.53 mMol $Al(BH_4)_3$ (97.0 mm, 19.7°, 665.5 ml) wurden in 7.0 ml abs. THF gelöst.
Äther in THF: 0.97molare Lösung.
Gemisch von 45 ml THF und 5 ml Diäthyläther, 1 ml enthielt 0.1 ml = 0.072 g = 0.97 mMol Äther.

Durchführung: 5 ml $Al(BH_4)_3$-Lösung in THF wurden mit dem Äther-THF-Gemisch titriert.

(Kurve Vers. 9 siehe Abb. 10)

ml	x	Ohm	ml	x	Ohm
0	1.000	3400	7	0.263	6200
0.1	0.962	3500	8	0.238	7000
0.2	0.926	3500	9	0.217	7800
0.4	0.862	3500	10	0.200	8700
0.6	0.807	3500	12	0.172	10300
1	0.715	3600	14	0.151	12000
2	0.556	3800	17	0.128	13800
3	0.455	4000	20	0.111	15700
4	0.384	4200	25	0.091	19900
5	0.333	4700	30	0.077	24500
6	0.294	5500	40	0.057	35000
			50	0.048	46000

Die Lösung blieb während der Titration klar. Ein Zusatz von H_2O (Hydrolyse) zur austitrierten Probe änderte die Leitfähigkeit kaum.

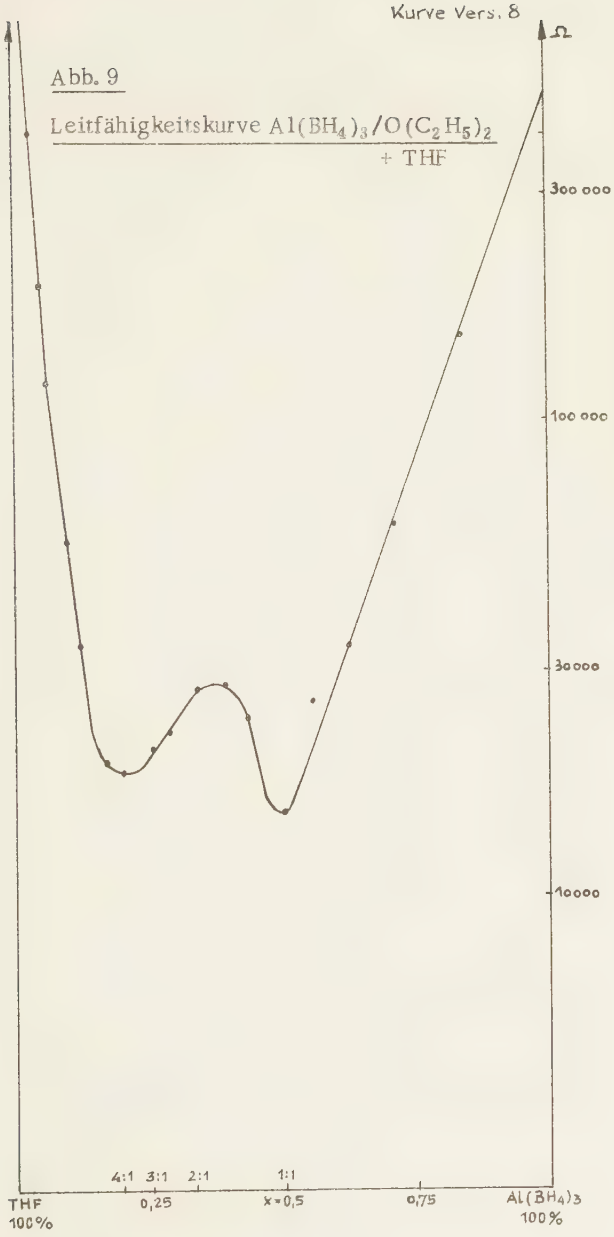
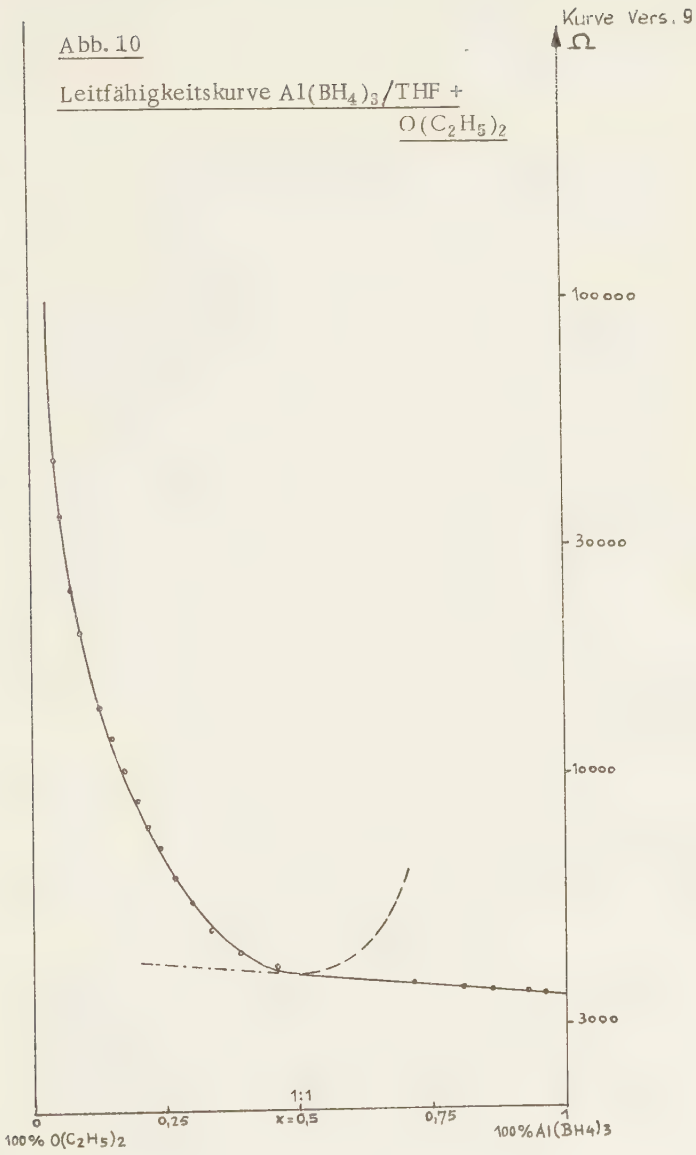


Abb. 9

Leitfähigkeitskurve $Al(BH_4)_3/O(C_2H_5)_2$ + THF

Abb. 10

Leitfähigkeitskurve $Al(BH_4)_3$/THF + $O(C_2H_5)_2$



Ergebnis: Keine ausgeprägten Extremwerte, aber eine deutliche Änderung des Kurvenverlaufes bei x = 0.5, $Al(BH_4)_5 \cdot O(C_2H_5)_2$. Es überlagern sich die Gerade für die gut leitende $Al(BH_4)_3$-Lösung in THF und die Kurve für die Verbindung der Zusammensetzung 1:1. Widerstand einer 0.50molaren $Al(BH_4)_3$-Lösung in THF: 3400 Ohm.

Versuch 10

Zweck: Umsetzung von Aluminiumboranat mit Trimethylamin im Molverhältnis 1:1.

Apparatur: Fallenreihe der Fraktioniergruppe, siehe S. 26 , V.

Ausgangsstoffe: $Al(BH_4)_3$, 0° Tension 120 mm,
0.88 mMol (p = 24.8 mm, t = 22.6°, v = 657 ml).

$N(CH_3)_3$: Das käufliche Produkt wurde zuerst mit Natrium, dann mit LiH getrocknet und dabei gleichzeitig durch das LiH sekundäres Amin als $LiN(CH_3)_2$ abgetrennt. 0.88 mMol (p = 24.7 mm t = 22.4°, v = 657 ml).

Durchführung: Zu dem $Al(BH_4)_3$ wurde in einer Sackfalle Trimethylamin kondensiert; beim Auftauen reagierten die Stoffe miteinander und bildeten eine weisse, amorphe Masse. Der Restdruck im Reaktionsraum betrug etwa 6 mm. Das Reaktionsprodukt wurde fraktioniert:

1. Falle -196°: kein Kondensat.
2. Falle -140°: $Al(BH_4)_3$, p_{-48} = 10 mm.
3. Falle - 63°: inhomogen; weisse, rasch sublimierende Kristallnadeln von $BH_3 \cdot N(CH_3)_3$ und geringe Mengen einer sehr schwerflüchtigen Festsubstanz.

Rückstand: weisser, amorpher Körper.
Beim Versuch, die Sublimation durch Erwärmen zu erzwingen, spaltete sich der nur sehr langsam sublimierende Stoff in eine andere, schwerflüchtige Verbindung und in $BH_3 \cdot N(CH_3)_3$ (lange, weisse Kristallnadeln).

Ergebnis: $Al(BH_4)_3$ bildet wegen der schlechten Durchmischung der Stoffe selbst mit einer äquimolaren Menge an $N(CH_3)_3$ — vgl. H. I. SCHLESINGER[1] — ein inhomogenes Reaktionsprodukt.
Die Trennung der verschiedenen Substanzen scheitert teils an den experimentellen Schwierigkeiten der fraktionierten Sublimation, teils an ihrer Zersetzlichkeit (Abspaltung von $BH_3 \cdot N(CH_3)_3$).

4) Umsetzung von Aluminiumboranat mit Metallsalzen MeX

a) X^- = Halogenid

Versuch 11

Zweck: Komplexbildung zwischen LiCl und $Al(BH_4)_3$.

Apparatur: App. zur Darstellung von $Al(BH_4)_3$, siehe Seite 27.

Ausgangsstoffe: $Al(BH_4)_3$, 0° Tension 119.5 mm,
4.5 mMol (p = 123.3 mm, t = 21.0°, v = 669.4 ml).
LiCl: 25 mMol.
(Reaktionsrückstand der $Al(BH_4)_3$ — Darstellung, mit etwas $AlCl_3$ vermischt, welches nicht stört.)

Durchführung: Das $Al(BH_4)_3$ wurde gasförmig zum LiCl, das sich in dem birnenförmigen Reaktionsgefäss befand, zutreten gelassen. Das Gas wurde rasch, im Laufe von 1-2 Minuten, bis auf einen kleinen Rest absorbiert. Eine Wärmetönung der Reaktion war nicht festzustellen.
Der Restdruck im Gefäss, 15 mm $Al(BH_4)_3$, blieb auch nach 12stündigem Stehen und nach Aufkondensieren auf das Reaktionsprodukt unverändert. Das Abpumpen des nicht gebundenen $Al(BH_4)_3$ bei -45° bis -50° vom Reaktionsrückstand ergab:
0.38 mMol $Al(BH_4)_3$ (p = 11 mm, t = 22.8°, v = 658.2 ml), das sind 8.5% der Ausgangsmenge.
Der verbleibende Rückstand besass bei 20° keinen messbaren Dampfdruck, beim Erwärmen auf 100° konnte im HV wieder alles $Al(BH_4)_3$ abgetrennt und zurückgewonnen werden. 0° Tension des dabei erhaltenen Kondensats: 119.5 mm, also reines $Al(BH_4)_3$.

Ergebnis: $Al(BH_4)_3$ bildet mit überschüssigem LiCl einen Komplex, der bei -45° völlig beständig ist, bei +20° noch keinen messbaren Dampfdruck zeigt und bei +100° wieder in die Ausgangsstoffe zerfällt.
Umsatz: 91.5%, bezogen auf $Al(BH_4)_3$.

Versuch 12

Zweck: Konduktometrische Titration von $Al(BH_4)_3$ mit LiBr in Diäthyläther.

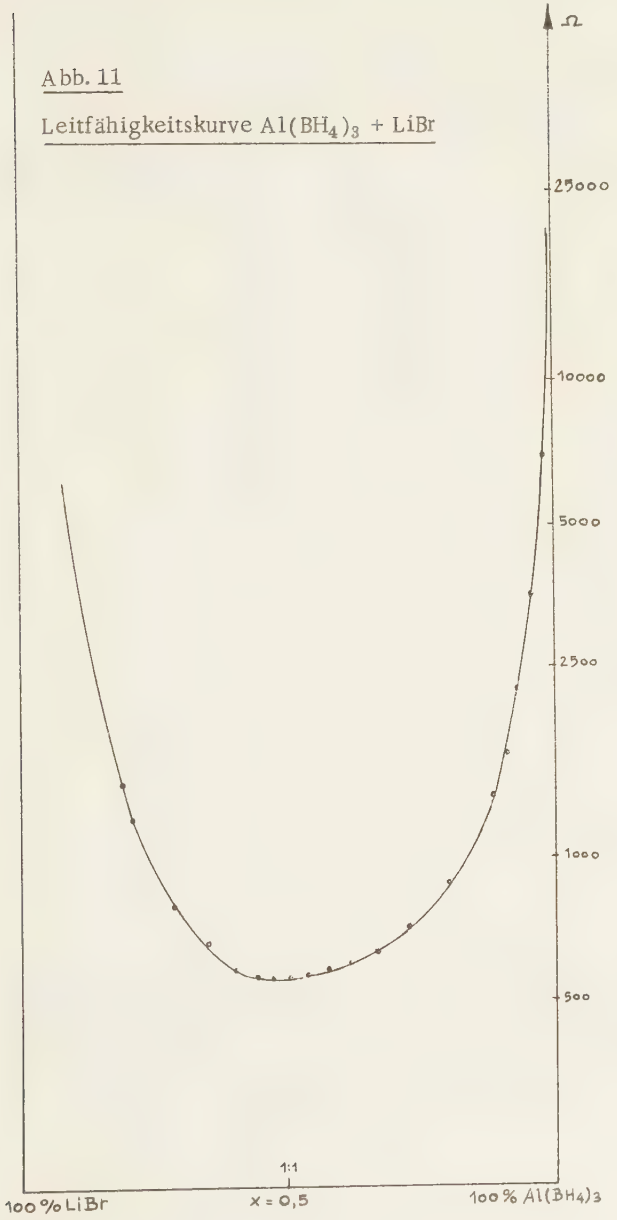
Apparatur: Siehe Seite 29.

Ausgangsstoffe: Ätherische LiBr-Lösung.
LiBr, p.a. von Merck, das im HV durch Erwärmen von anhaftendem Wasser befreit war, wurde in aufkondensiertem, absoluten Äther bis zur Sättigung gelöst. Gehalt an LiBr laut Titration nach Mohr: 0.40 Mol/l. (10 ml Lösung verbrauchten 40.1 ml n/10 $AgNO_3$.)

Kurve Vers. 12

Abb. 11

Leitfähigkeitskurve $Al(BH_4)_3$ + LiBr



Ätherische $Al(BH_4)_3$-Lösung.

2. 26 ml $Al(BH_4)_3$, 0° Tension 120 mm, und 36 ml mit $LiAlH_4$ absolutierter Äther wurden zusammenkondensiert und so 38 ml klare Lösung erhalten. Gehaltsbestimmung durch Hydrolyse ergab: 0. 29molar. 1 ml Lösung entwickelte 77 Nml H_2 = 3. 44 mMol; 3. 44 : 12 = 0. 287.

Durchführung: Zu 10 ml $Al(BH_4)_3$-Lösung wurde die LiBr-Lösung getropft und der Widerstand R gemessen.

(Kurve Vers. 12 siehe Abb. 11)

ml LiBr	x	R (Ohm)
0	1. 000	500000
0. 2	0. 976	7000
0. 4	0. 952	3550
0. 6	0. 930	2250
0. 8	0. 909	1650
1	0. 888	1350
2	0. 800	880
3	0. 727	715
4	0. 667	630
5	0. 616	600
6	0. 575	580
7	0. 533	560
8	0. 500	555
9	0. 470	555
10	0. 444	560
12	0. 400	595
15	0. 348	650
20	0. 286	780
30	0. 211	1180
35	0. 186	1400
LiBr	0. 000	∞

Während der Titration blieb die Lösung klar, erst gegen Ende trat eine leichte Gasentwicklung und Trübung auf, die auf vom hydroskopischem LiBr angezogenen Spuren von H_2O beruhen könnte.

Ergebnis: Beim Molenbruch 0. 5 tritt ein Leitfähigkeitsmaximum auf. Aus LiBr und $Al(BH_4)_3$ entsteht also ein leitender Komplex der Zusammensetzung 1 : 1 = $Li[Al(BH_4)_3Br]$.

Versuch 13

Zweck: Komplexbildung zwischen NaCl und $Al(BH_4)_3$.

Apparatur: Siehe Seite 28.

Ausgangsstoffe: $Al(BH_4)_3$, 0° Tension 120 mm:
0.836 mMol (p = 23.2 mm, t = 19.6°, v = 658 ml).
NaCl: p.a. NaCl von Merck wurde gepulvert und einige Stunden bei 150° getrocknet.
Einwaage: 9.87 g (0.17 Mol), also ein sehr grosser Überschuss.

Durchführung: Zu dem NaCl wurde das $Al(BH_4)_3$ gasförmig zutreten gelassen. Die Adsorption verlief sehr langsam, eine Wärmetönung war nicht zu beobachten. Im Laufe von 3 Tagen sank der Druck bei 20° von 86 auf 35 mm. Dieser Restdruck ging weder bei -80° (p = 26.5 mm) noch bei -196° (p = 10.5 mm) auf Null zurück, es handelte sich also nicht um $Al(BH_4)_3$, sondern infolge Hydrolyse um B_2H_6 und H_2. Diese Stoffe wurden entfernt und gemessen:
B_2H_6: 0.222 mMol (p = 6.1 mm, t = 15.7°, v = 656.0 ml),
H_2: 0.239 mMol (p = 20.7 mm, t = 17.5°, v = 209.8 ml).
Der Dampfdruck des Rückstands war bei Raumtemperatur nicht messbar. Das Reaktionsprodukt wurde nun langsam erwärmt:

20°	p = 0 mm,	
80°	p = 3.5 mm,	
110°	p = 6 mm	(kein H_2, sondern $Al(BH_4)_3$.).

Nun wurde alles Flüchtige abgepumpt und gemessen:

100-110°	nach 30 min	0.546 mMol,
150-180°	nach 30 min	0.154 mMol,
200-210°	nur noch sehr langsame Entwicklung von wenig flüchtiger Substanz.	

Kondensat: 0° Tension 119 mm, also reines $Al(BH_4)_3$,
0.700 mMol (p = 19.2 mm, t = 16.1°, v = 657.8 ml),
d.h. 84% der Ausgangsmenge an $Al(BH_4)_3$.
Die Differenz ist durch teilweise Hydrolyse zu erklären, die gefundene B_2H_6-Menge entspricht dem Fehlbetrag an Aluminiumboranat.

Ergebnis: Aluminiumboranat bildet mit überschüssigem Natriumchlorid in einer langsamen Oberflächenreaktion eine Additionsverbindung. Die Reaktion ist bei 100° umkehrbar. Die Formel des Komplexes dürfte in Analogie zur entsprechenden LiBr-Verbindung (Versuch 12) lauten: $Na[Al(BH_4)_3Cl]$.

Versuch 14

Zweck: Konduktometrische Titration einer ätherischen NaCl-Suspension mit einer $Al(BH_4)_3$-Lösung.

Apparatur: Siehe Seite 29.

Ausgangsstoffe: Ätherische $Al(BH_4)_3$-Lösung:

Gehaltsbestimmung durch Hydrolyse:

1 ml Lösung ergab 77 Nml H_2 = 3.44 mMol, 3.44/12 = 0.29, d.h. die Lösung war 0.29molar.

Ätherische NaCl-Suspension:

NaCl p.a. von Merck wurde zerrieben, einige Stunden lang auf 150-200° erhitzt und dann mit absolutem Äther zusammen zu einer Suspension vermahlen.

Da die Suspension sich verhältnismässig rasch absetzte, sollte ihr Gehalt nachträglich, nach der Leitfähigkeitsmessung, durch Titration des Cl nach Mohr bestimmt werden.

Durchführung: 10 ml NaCl-Suspension wurden in das Leitfähigkeitsgefäss einpipettiert und aus der Bürette langsam die ätherische $Al(BH_4)_3$-Lösung zugegeben.

Ergebnis: Der Widerstand sank nicht unter 300 000 Ohm. Es trat also keine den Strom leitende Verbindung auf, bzw. deren Löslichkeit war für eine Messung zu gering.

Versuch 15

Zweck: Komplexbildung zwischen NaF und $Al(BH_4)_3$.

Apparatur: Siehe Seite 28.

Ausgangsstoffe: NaF, p.a. von Merck,

Einwaage: 1.792 g = 42.7 mMol.

Das Salz wurde zuerst bei 120° getrocknet, dann in das Reaktionsgefäss gebracht und hier im HV in 2 Stunden von anhaftenden Gasen befreit.

$Al(BH_4)_3$, 0° Tension 120 mm:

0.677 mMol (p = 18.8 mm, t = 19.7°, v = 657.6 ml).

Durchführung: Das $Al(BH_4)_3$ wurde zum NaF gasförmig zutreten gelassen. Eine nennenswerte Erwärmung der Falle konnte nicht beobachtet werden. Der Druck ging nicht auf Null zurück, auch nicht nach kurzem Aufkondensieren des $Al(BH_4)_3$ auf das NaF, sondern sank im Laufe von 7 Tagen langsam von 54 mm auf 35 mm. Zu diesem Zeitpunkt wurde das Gefäss 30 Minuten lang auf 80-85° erwärmt, um die Reaktion zu beschleunigen, der Druck bei Raumtemperatur war aber danach unverändert 35 mm. Diesen Restdruck verursachten kondensierbare Gase, denn:

$$p_{-196} = 0 \text{ mm}; \quad p_{-80} = 7.5 \text{ mm}$$

Bei Raumtemperatur wurden nun alle flüchtigen Stoffe abgepumpt und fraktioniert kondensiert:

1) nicht kondensierbar = Spuren von Wasserstoff.

2) -196° Bad:
Etwas Kondensat, tiefschmelzend, $p_{-80} = p_0$ (B_2H_6 ?),
0.082 mMol (p = 2.3 mm, t = 20.6°, v = 655.8 ml).
Analyse der Substanz:
) H_2 durch Hydrolyse mit Methanol,
0.435 mMol (p = 35.3 mm, t = 17.5°, v = 223.6 ml).
Bor durch Titration mit n/10 NaOH nach Mannitzusatz:
1.64 ml, n/10 NaOH entsprechend 0.164 mMol B.
Ergebnis der Analyse: $B_{2.0}H_{5.3} \approx B_2H_6$.

3) -150 bis -160° Bad:
Kondensat, 0° Tension 65.6 mm (kein $Al(BH_4)_3$!),
0.276 mMol (p = 7.7 mm, t = 20.1°, v = 656.4 ml).
Versuch einer Fraktionierung dieser Substanz:
-63.5° Bad kein Kondensat,
-196° Bad obige Substanz.
Bestimmung der Eigenschaften dieser Verbindung:
a) 0° Tension 65.6 mm.
b) Schmelzpunkt 82° ± 0.5°.
c) Molekulargewicht 98 (0.276 mMol, 27.2 mg).
Diese Bestimmung kann nur als grobe Näherung gelten, da die Messwerte zu klein und zu ungenau waren.
d) Analyse von 0.276 mMol Substanz:
) Bei der Hydrolyse mit Methanol entstanden 2.01 mMol H_2 (p = 155.7 mm, t = 19.6°, v = 235.4 ml).
) Nach Abtrennung des $B(OCH_3)_3$ und dessen Hydrolyse wurden gefunden:
0.514 mMol B (5.14 ml n/10 NaOH).
Da mindestens 1 Al-Atom enthalten sein musste und ausser Bor und H nur noch F an der Reaktion teilgenommen haben konnte, ergibt sich als Formel:

$$AlB_{1.9}H_{7.3}F = Al(BH_4)_2F . \quad (MG = 75.7).$$

4) Der Rückstand im Reaktionsgefäss ($p_{20} = 0$ mm) wurde erwärmt und alles Flüchtige abgepumpt:
30-100° Kondensat und sehr wenig H_2,
0.174 mMol (p = 4.8 mm, t = 17.5°, v = 656.1 ml),
$p_{-80} = 0$ mm, Smp. = -65.5°, also $Al(BH_4)_3$.
100-200° Kein Kondensat mehr, etwas H_2.
Der verbleibende Rückstand lieferte bei der Hydrolyse noch Wasserstoff.

Ergebnis: $Al(BH_4)_3$ bildet mit NaF eine Anlagerungsverbindung, deren Formel analog den früheren Ergebnissen wie folgt lauten dürfte:

$$Na[Al(BH_4)_3F] .$$

Dieser Komplex kann wieder in die Ausgangsstoffe gespalten werden, daneben findet man aber als Spaltprodukt mit ausgetauschten Liganden $Al(BH_4)_2F$:

$$Al(BH_4)_3 + NaF \rightleftharpoons Na[Al(BH_4)_3F] \longrightarrow Al(BH_4)_2F + NaBH_4.$$

Insgesamt wurden bei dem Versuch 0.45 mMol Al-Verbindungen, das sind 66.5% der Ausgangsmenge an $Al(BH_4)_3$, zurückerhalten.

Der Komplex ist thermisch beständiger als $Al(BH_4)_3$. Beim Erhitzen entsteht nur langsam und nur in geringer Menge Wasserstoff.

Versuch 16

Zweck: Komplexbildung zwischen LiF und $Al(BH_4)_3$.

Apparatur: Siehe Seite 28.

Ausgangsstoffe: LiF, reinst, für optische Zwecke,
Einwaage: 1.633 g = 63 mMol.
$Al(BH_4)_3$, 0° Tension 121 mm:
1.458 mMol (p = 26 mm, t = 20.0°, v = 1025 ml).

Durchführung: Das $Al(BH_4)_3$ wurde gasförmig auf das LiF einwirken gelassen (keine merkliche Wärmetönung). Im Laufe von zwei Tagen sank der Druck bei Raumtemperatur im Reaktionsgefäss bis auf einen Endwert von 51 mm.

Bei -48° wurde nun alles Flüchtige abgepumpt:

Wasserstoff: Nur sehr geringe Spuren.

Kondensat: Etwas Substanz, $P_{-80} = P_{+20}$, also B_2H_6, 0.17 mMol (p = 3.0 mm, t = 19.9°, v = 1025 ml).

Rückstand: Bei Raumtemperatur kein Dampfdruck, bei +50° 7 mm.

Dieser Rückstand wurde nun langsam erwärmt und dabei alle flüchtigen Abspaltungsprodukte abgepumpt.

30 min 50° - 60°: Kondensat, P_{-47} = 8 mm, Smp.: -80°<Smp<-48°,) = $Al(BH_4)_3$. 0.786 mMol (p = 14 mm, t = 19.6°, v = 1025 ml), das sind 54% der Ausgangsmenge.

30 min 75° -100°: Sehr wenig Kondensat, B_2H_6 und etwas $Al(BH_4)_3$.

30 min 120° -170°: Sehr wenig Kondensat, B_2H_6 und etwas $Al(BH_4)_3$.

Auffällig war, dass bei diesem Versuch sich während des Erwärmens des Reaktionsgemisches fast kein Wasserstoff bildete, im

Gegensatz zu den früheren Versuchen. Der Rückstand war an der Luft nicht selbstentzündlich, nicht brennbar und anscheinend auch gegen die Luftfeuchtigkeit unempfindlich (kein B_2H_6-Geruch!) Mit Methanol und mit Wasser entstand nur sehr langsam Wasserstoff, mit Säure war die Hydrolyse etwas rascher.

Ergebnis: $Al(BH_4)_3$ bildet mit LiF eine Anlagerungsverbindung, wahrscheinlich der Formel $Li[Al(BH_4)_3F]$ analog den früheren Versuchen. Bei 50° kann reversibel wieder $Al(BH_4)_3$ abgespalten werden.

Versuch 17

Zweck: Komplexbildung zwischen $BeCl_2$ und $Al(BH_4)_3$.

Apparatur: Wie bei den bisherigen Versuchen (siehe Seite 28.

Ausgangsstoffe: $BeCl_2$, wasserfrei, wurde unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit gepulvert, abgewogen und eingefüllt. Einwaage: 3.547 g = 44.3 mMol.

$Al(BH_4)_3$, tensionsrein:

1.917 mMol (p = 34.0 mm, t = 18.3°, v = 1025 ml).

Durchführung: $Al(BH_4)_3$ wurde gasförmig zu $BeCl_2$ zutreten gelassen. Es wurde keine Erwärmung des Reaktionsgefässes und kein messbarer Druckrückgang beobachtet. Nach 12stündigem Stehen bei Raumtemperatur wurde auf -196° abgekühlt. (Restdruck = H_2), dann bei -40° (Propanbad) alles Flüchtige abgepumpt und gemessen:

Wasserstoff:

0.385 mMol (p = 31.2 mm, t = 18.1°, v = 224.9 ml)

$Al(BH_4)_3$:

1.897 mMol (p = 33.5 mm, t = 17.1°, v = 1025 ml), das sind 99% der Ausgangsmenge an $Al(BH_4)_3$.

Rückstand:

Das Reaktionsprodukt zeigte bei Raumtemperatur keinen messbaren Dampfdruck.

Ergebnis: $BeCl_2$ bildet mit $Al(BH_4)_3$ keine Verbindung. Das eingesetzte $Al(BH_4)_3$ konnte praktisch vollständig zurückgewonnen werden.

Versuch 18

Zweck: Komplexbildung zwischen $CaCl_2$ und $Al(BH_4)_3$.

Apparatur: Siehe Seite 28.

Ausgangsstoffe: $CaCl_2$, wasserfreies, gekörntes $CaCl_2$ wurde gepulvert, dann im HV langsam erwärmt und 1 Stunde lang bei 270° getrocknet. Einwaage: 0.913 g = 8.25 mMol.

$Al(BH_4)_3$, tensionsrein:

2.31 mMol (p = 41.2 mm, t = 19.7°, v = 1025 ml).

Durchführung: Das $Al(BH_4)_3$ wurde erst gasförmig, dann flüssig auf das $CaCl_2$ einwirken gelassen. Keine Reaktionswärme. Nach 3stündigem Stehen bei Raumtemperatur war noch kein Druckrückgang festzustellen. Bei -47° (p = 12 mm) wurde dann 20 Minuten lang alles Flüchtige abgepumpt und gemessen.

Kondensat: 0° Tension 120 mm, also reines $Al(BH_4)_3$, 2.30 mMol (p = 41.0 mm, t = 19.7°, v = 1025 ml), das sind 99.5% der Ausgangsmenge.

Wasserstoff entstand nur in Spuren.

Da Zweifel bestanden, ob das negative Ergebnis nicht auf unreines, ungeeignetes $CaCl_2$ zurückzuführen war, wurde von dem verwendeten $CaCl_2$ eine Chloridbestimmung nach Mohr gemacht

Einwaage: 157.0 mg.

Verbrauch an n/10 $AgNO_3$: 27.90 ml = 2.79 mMol Cl

ber. 2.83 mMol Cl.

Das heisst, die Substanz bestand zu 98.6% aus $CaCl_2$.

Ergebnis: $Al(BH_4)_3$ bildet mit $CaCl_2$ oberhalb -47° keine Additionsverbindung. Das eingesetzte $Al(BH_4)_3$ konnte quantitativ unverändert zurückgewonnen werden.

Versuch 19

Zweck: Komplexbildung zwischen CaF_2 und $Al(BH_4)_3$.

Apparatur: Siehe Seite 28.

Ausgangsstoffe: CaF_2, p. a. von Merck; das Salz wurde 3 Stunden im HV von allen anhaftenden, flüchtigen Stoffen befreit und dabei auf 200° erwärmt.

Einwaage: 1.82 g = 23.3 mMol.

$Al(BH_4)_3$, 0° Tension 120 mm;

2.507 mMol (p = 45 mm, t = 22.1°, v = 1025 ml).

Durchführung: Beim Zutritt des $Al(BH_4)_3$ zum CaF_2 erwärmte sich das Reaktionsgefäss schwach. Nach 24 Stunden blieb der Druck konstant.

p_{20} = 98 mm. $p_{-47°}$ = 38 mm (B_2H_6!).

Bei -47° wurde nun der gasförmige Falleninhalt abgepumpt, fraktioniert und gemessen.

H_2: 0.02 mMol (p = 1.7 mm, t = 22.6°, v = 221.1 ml

B_2H_6: 0.09 mMol (p = 2.6 mm, t = 23.8°, v = 656.8 ml),

$Al(BH_4)_3$: $P_{-47°}$ = 5.7 mm; -80° < Smp. < -47°;

0.456 mMol (p = 8.2 mm, t = 22.6°, v = 1025 ml).

Es wurden also 2.05 mMol oder 82% der Ausgangsmenge an $Al(BH_4)_3$ angelagert.

Der Druck über dem Rückstand stieg bei Raumtemperatur auf etwa 10 mm. Das feste Reaktionsprodukt wurde langsam auf 100° erwärm

und dabei entstehende Gase abgepumpt und gemessen.
Neben etwas H_2 (0.06 mMol) und Spuren von B_2H_6 wurde reines $Al(BH_4)_3$, 0° Tension 120 mm, zurückerhalten: 0.642 mMol (p = 17.8 mm, t = 19.4°, v = 658.3 ml), das sind 31% der umgesetzten Menge.
Der verbleibende Rückstand war an der Luft weder selbstentzündlich noch brennbar, mit CH_3OH, H_2O oder Saure wurde lebhaft H_2 entwickelt.

Ergebnis: $Al(BH_4)_3$ bildet mit CaF_2, im Gegensatz zu $CaCl_2$, eine Additionsverbindung. Eine Entscheidung über die beiden denkbaren Formeln $Ca[Al(BH_4)_3F]_2$ und $CaF[Al(BH_4)_3F]$ ist aus den Ergebnissen nicht möglich.
Die Additionsverbindung kann bei erhöhter Temperatur wieder in die Ausgangsstoffe gespalten werden.

Versuch 20

Zweck: Komplexbildung zwischen $BaCl_2$ und $Al(BH_4)_3$.

Apparatur: Siehe Seite 28.

Ausgangsstoffe: $BaCl_2$: 6.55 g $BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$, p.a. von Merck, wurden entwässert, indem das Hydrat 2 Stunden lang auf 200° im HV erwärmt wurde (keine Hydrolyse, es wurden weniger als 0.001 mMol HCl abgespalten).
Eingesetzte Menge: 26.8 mMol $BaCl_2$.
$Al(BH_4)_3$, 0° Tension 120 mm:
0.886 mMol (p = 24.5 ml, t = 19.0°, v = 659 ml).

Durchführung: Beim Zusammentreten der beiden Stoffe war keine merkliche Reaktionswärme festzustellen. Der Druck im Reaktionsgefäss sank innerhalb von 24 Stunden langsam bis zu einem Endwert von 51 mm bei Raumtemperatur.
Dieser Restdruck war, wie sich nach dem Abpumpen der bei -47° flüchtigen Substanzen zeigte, auf etwas H_2 und B_2H_6 zurückzuführen. Diese Gase entstanden infolge Hydrolyse.
H_2: 0.056 mMol (p = 4.6 mm, t = 18.8°, v = 221.5 ml),
B_2H_6: 0.057 mMol (p = 1.6 mm, t = 19.1°, v = 657.5 ml).
Dampfdruck des Rückstands:

-47°	=	0 mm
+20°	=	2.5 mm
+35°	=	4 mm
+50°	=	10 mm

Der Rückstand wurde nun langsam bis auf 200° erwärmt und das abgespaltene $Al(BH_4)_3$ kondensiert. Die Hauptmenge wurde bei 90°-110° frei.
Kondensat: 0° Tension 120 mm,

0.792 mMol (p = 17.5 mm, t = 18.8°, v = 659.1 ml), das sind 71.5% der Ausgangsmenge.
Das verbleibende Produkt war nicht selbstentzündlich, entwickelte aber mit Methanol oder mit H_2O lebhaft H_2.

Ergebnis: $Al(BH_4)_3$ bildet mit $BaCl_2$ eine Anlagerungsverbindung, für die die Formeln $Ba[Al(BH_4)_3Cl]_2$ und $BaCl[Al(BH_4)_3Cl]$ zu diskutieren sind. Die Verbindung kann wieder in die Ausgangsstoffe gespalten werden.

Versuch 21

Zweck: Komplexbildung zwischen $AlCl_3$ und $Al(BH_4)_3$.

Apparatur: Wie bei den früheren Versuchen (siehe Seite 28).

Ausgangsstoffe: $AlCl_3$, pro synthesi von Merck, wurde unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit gepulvert und eingewogen.
Einwaage: 0.181 g = 1.36 mMol.
$Al(BH_4)_3$, tensionsrein:
1.62 mMol (p = 45 mm, t = 22.0°, v = 661.3 ml).

Durchführung: Das $Al(BH_4)_3$ wurde zu dem $AlCl_3$ kondensiert und bei Raumtemperatur 40 Stunden lang einwirken gelassen. Der Druck im Reaktionsgefäss blieb, von einer geringen Wasserstoffentwicklung abgesehen, unverändert.
Das nicht umgesetzte $Al(BH_4)_3$ wurde abgepumpt und gemessen: 1.50 mMol (p = 41.5 mm, t = 21.2°, v = 661.3 ml), das sind 93% der Ausgangsmenge. Die Differenz kann durch Hydrolyse, auf die der gebildete Wasserstoff hinweist, gedeutet werden.

Ergebnis: $Al(BH_4)_3$ bildet mit $AlCl_3$ keine Anlagerungsverbindung. Das eingesetzte $Al(BH_4)_3$ konnte unverändert wieder zurückgewonnen werden.

Versuch 22

Zweck: Komplexbildung zwischen AlF_3 und $Al(BH_4)_3$.

Apparatur: Siehe Seite 28.

Ausgangsstoffe: $AlF_3 \cdot 3\,H_2O$, rein, von Riedel-de Haen, wurde im HV 2 Stunden lang auf 200-250° erhitzt und so das Hydrat in das wasserfreie, durch Hydrolyse etwas oxydhaltige Salz überführt.
Einwaage: 3.2 g (23.2 mMol) $AlF_3 \cdot 3\,H_2O$.
$Al(BH_4)_3$, tensionsrein:
1.974 mMol (p = 54.8 mm, t = 21.3°, v = 661.5 ml).

Durchführung: Zwischen AlF_3 und dem gasförmig zutretendem $Al(BH_4)_3$ wurde keine Reaktion - Reaktionswärme oder Druckverminderung - beobachtet. Nach 24stündigem Stehen wurde der durch Hydrolyse gebildete Wasserstoff abgetrennt.

0.28 mMol (p = 22.8 mm, t = 21.1°, v = 223.5 ml). Danach betrug der Dampfdruck bei 0° 120 mm = $Al(BH_4)_3$. Bei -40° wurde dann 15 Minuten lang alles Flüchtige abgepumpt und gemessen:
1.957 mMol (p = 54.2 mm, t = 20.9°, v = 662.0 ml), das sind 99 % der Ausgangsmenge. Die Differenz entspricht etwa dem hydrolytisch gebildeten Wasserstoff.

Ergebnis: Zwischen AlF_3 und $Al(BH_4)_3$ ist keine Reaktion zu beobachten. Das eingesetzte $Al(BH_4)_3$ konnte unverändert zurückgewonnen werden.

b) $X^- = CN^-$

Versuch 23

Zweck: Komplexbildung zwischen KCN und $Al(BH_4)_3$.

Apparatur: Siehe Seite 28.

Ausgangsstoffe: KCN, p.a. von Merck,
Einwaage: 0.530 g = 8.15 mMol.
Um verflüchtigbare Verunreinigungen wie H_2O oder HCN zu entfernen, wurde das Salz im Reaktionsgefäss 1 Stunde lang im HV auf 150° erhitzt.
$Al(BH_4)_3$; 0° Tension 119 mm;
1.83 mMol (p = 32.5 mm, t = 19.3°, v = 1025 ml).

Durchführung: Die Reaktion zwischen KCN und gasförmigem $Al(BH_4)_3$ verlief ohne merkliche Wärmeentwicklung. Nach 2 Stunden wurde bei -50° (Restdruck 57 mm, B_2H_6 und H_2) alles Flüchtige abgepumpt.
Wasserstoff: etwa 0.15 mMol.
Das Kondensat wurde fraktioniert kondensiert:
- 63.5° -Bad: kein Kondensat
-152° -Bad: $Al(BH_4)_3$, 0° Tension 120 mm:
1.29 mMol (p = 23 mm, t = 20.8°, v = 1025 ml),
Umsatz demnach 0.54 mMol oder 30 %.
-196° -Bad: B_2H_6:
0.17 mMol (p = 3 mm, t = 20.8°, v = 1025 ml).
Der Rückstand im Reaktionsgefass wurde 12 Stunden lang bei Raumtemperatur stehen gelassen. Dabei stieg der Druck bis zu einem Endwert von 45 mm. Das entstandene Gas wurde abgetrennt und gemessen:
Kondensat: $Al(BH_4)_3$, da $p_{-49°}$ = 9 mm.
0.20 mMol (p = 3.5 mm, t = 19.9°, v = 1025 ml).
Das verbleibende Reaktionsprodukt entzündete sich an der Luft nicht, es war etwas brennbar. Die Hydrolyse verlief an der Luft

langsam (B_2H_6-Geruch), mit Methanol heftig unter Entzündung und mit Wasser ebenfalls sehr stürmisch.

Ergebnis: $Al(BH_4)_3$ bildet mit KCN eine nicht besonders beständige Additionsverbindung, welche schon bei Raumtemperatur wieder teilweise in die Ausgangsstoffe zerfällt. Als Formel ist analog den früheren Ergebnissen (z. B. LiBr) $K[Al(BH_4)_3CN]$ anzunehmen.

c) $X^- = H^-$

Versuch 24

Zweck: Komplexbildung zwischen LiH und $Al(BH_4)_3$.

Apparatur: Anordnung wie Seite 28, V_{RG} = 145 ml.

Ausgangsstoffe: $Al(BH_4)_3$: 0° Tension 119. 5 mm
1. Teil = 3. 17 mMol (p = 87. 3 mm, t = 21. 0°, v = 665. 8),
2. Teil = 1. 21 mMol (p = 33. 7 mm, t = 20. 7°, v = 660. 5),
LiH : 89 mMol (10 ml 8. 9molare Suspension).

Durchführung: Durch das Ansatzrohr wurde die ätherische LiH-Suspension eingipettiert und der Äther im HV vollständig entfernt. Zu dem LiH-Pulver wurden dann bei Raumtemperatur 3. 17 mMol $Al(BH_4)_3$ gasförmig zutreten gelassen. Exotherme Reaktion! Die Falle mit dem LiH erwärmte sich auf etwa 60-70°, das zuerst reinweisse LiH färbte sich schwach grau. Infolge der Erhitzung entstand Wasserstoff, der abgetöplert wurde.

H_2 : 0. 416 mMol (p = 30. 5 mm, t = 21. 5°, v = 251 ml),
das entspricht 8. 8% des $Al(BH_4)_3$.

Dampfdruck des Reaktionsrückstands:

$p_{-48°}$ = nicht messbar
$p_{+21°}$ = nicht messbar

Die Falle mit dem Rückstand wurde langsam erwärmt und alles Flüchtige im HV abgepumpt und gesammelt:

40° kein Kondensat,
60° kein Kondensat, langsame H_2-Entwicklung,
80° kein Kondensat, rasche H_2-Entwicklung,
90° kein Kondensat, rasche H_2-Entwicklung.
Wasserstoff: 0. 296 mMol (p = 21. 6 mm, t = 20. 8°, v = 251 ml
das entspricht 6. 2% des $Al(BH_4)_3$.

Bei Raumtemperatur wurde nun zu dem Inhalt der Falle erneut Aluminiumboranat (1. 21 mMol) gasförmig zutreten gelassen, welches wieder unter Erwärmung reagierte. In 2-3 Minuten war alles Gas gebunden und der Druck unter 0. 5 mm gesunken. Wasserstoff entstand nur in sehr geringer Menge.

Die Falle wurde mit Stickstoff gefüllt und Teile des Inhalts an die offene Luft gebracht. Es trat keine spontane Entzündung ein, die grauen Krusten färbten sich langsam weiss. In Äther war das Reaktionsgemisch nur teilweise löslich (überschüssiges LiH), im Äther danach Hydridwasserstoff nachweisbar.

Ergebnis: $Al(BH_4)_3$ bildet mit LiH in exothermer Reaktion eine stabile Verbindung (stabil in Bezug auf die Rückreaktion), die auch durch Erwärmen auf 90° nicht wieder in ihre Bestandteile zerlegt werden kann.

Versuch 25

Zweck: Wiederholung von Versuch 24, Umsetzung von $Al(BH_4)_3$ mit vergleichbarer Molmenge LiH.

Apparatur: Siehe Seite 28.

Ausgangsstoffe: $Al(BH_4)_3$: 0° Tension 120 mm,
2.1 mMol (p = 58.0 mm, t = 20°, v = 662.9 ml).
LiH: 5.4 mMol = 1 ml ätherische Suspension (1 ml Suspension verbrauchte zur Neutralisation 54.0 ml n/10 HCl).

Durchführung: Durch das Ansatzrohr der Apparatur wurde die ätherische Suspension einpipettiert und der Äther im HV vollständig entfernt. Beim Zutritt des $Al(BH_4)_3$ trat wieder kräftige Erwärmung des Gefässes auf. Da auch nach 3 Stunden das $Al(BH_4)_3$ nicht vollständig angelagert worden war, wurde der Überschuss im HV abgepumpt und gemessen. Der daneben entstandene Wasserstoff wurde getöplert.

$Al(BH_4)_3$: 0° Tension 120 mm,
1.4 mMol (p = 37.8 mm, t = 18.3°, v = 660.9 ml),
das sind 65% der Ausgangsmenge an $Al(BH_4)_3$.

H_2 : 0.023 mMol (p = 1.7 mm, t = 18.2°, v = 250 ml).

Zu dem Rückstand (LiH + Komplex n LiH·$Al(BH_4)_3$) wurde nun ein grosser Überschuss an $(BH_3)_2$ kondensiert, das Gemisch 20 Stunden lang stehen gelassen, dann alles Flüchtige bei Raumtemperatur aus dem Reaktionsgefäss abgepumpt und fraktioniert kondensiert.

Ausgangsmenge $(BH_3)_2$: 7.87 mMol (p = 212.6 mm, t = 20.2°, v = 678.4 ml).

Fraktion 1 (-196°): 7.63 mMol (p = 205.0 mm, t = 18.5°, v = 677.6 ml).
Fraktion 2 (-150°): inhomogen, $(BH_3)_2$ + schwerer flüchtige Anteile.
Fraktion 3 (-63°): kein Kondensat.

Erneute fraktionierte Kondensation der 2. Fraktion ergab:

Falle 1 (-196°): etwas $(BH_3)_2$
Falle 2 (-140°): $Al(BH_4)_3$, $p_{-19.4°}$ = 39 mm, Lit: $p_{-18.4°}$ = 46 mm.
0.2 mMol (p = 5 mm, t = 21.2°, v = 657.6 ml),
das entspricht etwa 10% der Ausgangsmenge.

Ergebnis: $Al(BH_4)_3$ bildet mit LiH einen stabilen Komplex ($Li[AlH(BH_4)_3]$?), über dessen Zusammensetzung keine Aussage möglich ist. Der Komplex addiert $(BH_3)_2$, das Reaktionsprodukt kann – zum Unterschied vom Ausgangskomplex – genau wie $Li[Al(BH_4)_4]$ bei Raumtemperatur in $LiBH_4$ und $Al(BH_4)_3$ gespalten werden und dürfte mit letzterem identisch sein.

Versuch 26

Zweck: Konduktometrische Titration von LiH mit $Al(BH_4)_3$ in Äther.

Apparatur: Messgeräte siehe Seite 29.

Ausgangsstoffe: a) Ätherische LiH-Suspension.
Gehaltsbestimmung durch Hydrolyse:
2 ml Suspension ergaben 376 Nml H_2 = 16. 8 mMol,
d. h. 2 ml enthielten 16. 8 mMol LiH.
b) Ätherische $Al(BH_4)_3$-Lösung (0. 29molar),
Herstellung und Gehaltsbestimmung siehe Versuch 12.

Durchführung: 2 ml LiH-Suspension (16. 8 mMol) und 8 ml Äther wurden vorgelegt und mit $Al(BH_4)_3$-Lösung titriert. In einer Zeit-Reaktion entstand eine gut leitende Verbindung (der Messwert R war abhängig vom Zeitpunkt der Ablesung - 1 Minute Wartezeit, an den mit x gezeichneten Messwerten 3 Minuten Wartezeit – und änderte sich langsam). Nach dem Ende der Titration, die mangels genügender Mengen $Al(BH_4)_3$ nicht bis zum Molenbruch 0. 5 durchgeführt werden konnte, sank anfänglich der Widerstand noch, um dann wieder zu wachsen und sich im Laufe einer Stunde dem Widerstandswert einer $LiAlH_4$-Lösung vergleichbarer Konzentration zu nähern. Die LiH-Suspension war nach dem Versuch weniger trübe, etwas LiH wurde in eine ätherlösliche Verbindung übergeführt.

(Kurve Versuch 26, siehe Abb. 12)

ml $Al(BH_4)_3$	Molenbruch	R (Ohm)		ml $Al(BH_4)_3$	Molenbruch	R (Ohm)	
0	1. 000	∞		6	0. 907	2600	
1	0. 984	45000		7	0. 893	2400	x
1. 1	0. 982	29000		8	0. 879	1700	
1. 2	0. 981	23000		9	0. 866	1600	
1. 4	0. 977	16000		10	0. 853	1500	
1. 6	0. 973	12500		11	0. 841	1400	
1. 8	0. 969	11200		12	0. 838	1250	x
2	0. 966	9100		13	0. 817	1150	
2. 5	0. 959	6800		14	0. 807	1050	
3	0. 952	4500		15	0. 795	1000	
4	0. 936	3500			nach 30 min	7000	
5	0. 921	2800			nach 60 min	9000	

Ergebnis: $Al(BH_4)_3$ bildet mit LiH in Äther in einer Zeitreaktion gut leitende Verbindungen, über deren Zusammensetzung keine genaue Aussage möglich ist.

Versuch 27

Zweck: Komplexbildung zwischen CaH_2 und $Al(BH_4)_3$.

Apparatur: Wie bei den vorhergehenden Versuchen, siehe Seite 28.

Ausgangsstoffe: CaH_2: das grau-schwarze, handelsübliche Produkt (etwa 90% aktives CaH_2) wurde in Äther zu einer Suspension vermahlen. Hiervon wurden 10 ml = 24.2 mMol CaH_2 in das Reaktionsgefäss einpipettiert und der Äther im HV abdestilliert.

$Al(BH_4)_3$, 0° Tension 118 mm:
3.401 mMol (p = 61 mm, t = 21.5°, v = 1025 ml).

Durchführung: Als das $Al(BH_4)_3$ gasförmig zu dem festen CaH_2 zutrat, wurde es rasch absorbiert. Exotherme Reaktion, das Gefäss erwärmte sich auf ca. 70°. Infolge thermischer Zersetzung entstand H_2, der abgepumpt und gemessen wurde: 0.424 mMol (p = 34.3 mm, t = 19.4°, v = 225.7 ml). Sonstige gasförmige Verbindungen waren im Reaktionsgefäss nicht vorhanden (p = 0 mm).

Das Reaktionsprodukt wurde nun langsam erwärmt, unter Abpumpen der dabei entstandenen flüchtigen Stoffe:

20° - 50°: Geringe H_2-Entwicklung, in der vorgelegten Falle sammelt sich etwas weiss-gelbliches Kondensat.

50°-100°: H_2-Entwicklung und weiteres Kondensat.

100°-150°: Rasche H_2-Entwicklung, im oberen Teil des Reaktionsgefässes tritt eine gelbe Färbung auf, wohl infolge Zersetzung einer sich hier sammelnden, schwerflüchtigen Substanz.

150°-200°: Rasche H_2-Entwicklung.

Insgesamt entstand an Wasserstoff:
0.603 mMol (p = 38.5 mm, t = 17.9°, v = 226.0 ml).

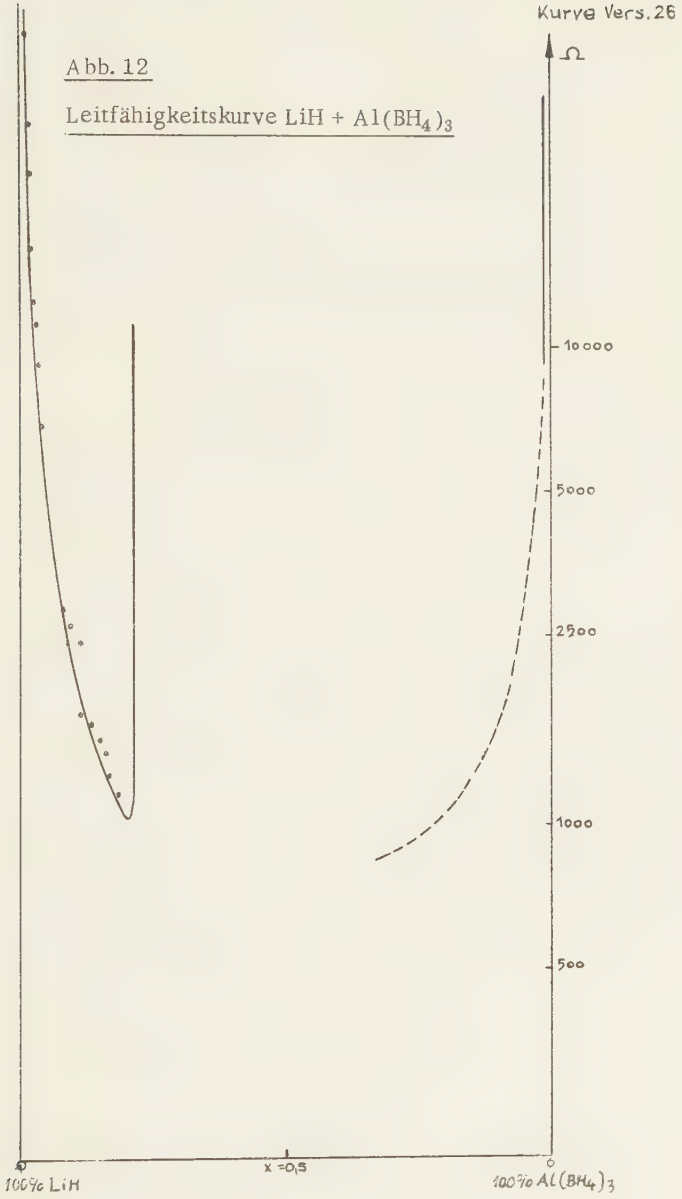
Das Kondensat konnte in einen leichtflüchtigen Anteil und einen festen Stoff von sehr geringem Dampfdruck bei Raumtemperatur getrennt werden.

Destillat: Dampfdruck bei -41.9° = 12 mm = $Al(BH_4)_3$, 1.439 mMol (p = 25.7 mm, t = 20.4°, v = 1025 ml), das sind 42.3% der Ausgangsmenge.

Rückstand: Er wurde thermisch zersetzt, dabei entstanden 0.18 mMol H_2 (p = 14.9 mm, t = 19.2°, v = 223.8 ml) und im Gefäss ein Metallspiegel (Al!), der mit HCl reagierte. Eine quantitative Analyse scheiterte an der zu geringen Substanzmenge.

Abb. 12

Leitfähigkeitskurve LiH + $Al(BH_4)_3$



Ergebnis: $Al(BH_4)_3$ reagiert mit CaH_2 unter exothermer Bildung einer Additionsverbindung. Im Gegensatz zum LiH-Addukt ist es hier aber möglich, etwa die Hälfte des $Al(BH_4)_3$ wieder abzuspalten. Dies wäre durch die Gleichungen

$$Al(BH_4)_3 + CaH_2 \longrightarrow CaH[Al(BH_4)_3H] + \text{Wärme}$$
$$Al(BH_4)_3 + CaH[Al(BH_4)_3H] \rightleftharpoons Ca[Al(BH_4)_3H]_2$$

erklärbar. Da es sich aber um eine unvollständig verlaufende, heterogene Reaktion handelt, sind keine exakten, stöchiometrischen Beweise hierfür möglich.
Das Nebenprodukt blieb ungeklärt. Das in Betracht zu ziehende $Al(BH_4)_2H$ besitzt nach den Literaturangaben[1] andere Eigenschaften.

d) $X^- = MeH_4^-$

Versuch 28

Zweck: Komplexbildung zwischen $LiBH_4$ und $Al(BH_4)_3$.

Apparatur: Siehe Seite 28.

Ausgangsstoffe: $Al(BH_4)_3$, 0° Tension 120 mm;
1.66 mMol (p = 85 mm, t = 16.7°, v = 354 ml),
$LiBH_4$: 32.5 mMol,
50 ml einer 0.65molaren, ätherischen Lösung.

Durchführung: Durch das Ansatzrohr wurde die $LiBH_4$-Lösung in die Reaktionsfalle eingefüllt, der Äther unter Rühren abdestilliert und das zurückbleibende, weisse, lockere $LiBH_4$ im HV von den letzten Spuren Äther befreit. Dann wurde $Al(BH_4)_3$ zukondensiert und der Dampfdruck, welcher rasch auf wenige Millimeter sank, gemessen. Das äussere Aussehen des $LiBH_4$ änderte sich kaum, eine Wärmetönung der Komplexbildung war nicht zu bemerken.

Danach wurde im HV alles Flüchtige abgepumpt und neben etwas H_2 alles $Al(BH_4)_3$ rein zurückerhalten.
(1.65 mMol, 0° Tension 120 mm, p = 84.5 mm, t = 17.0°, v = 354 ml)
Druck im Reaktionsgefäss:

$Al(BH_4)_3$	allein	p =	85 mm	bei	16.7°
"	+ $LiBH_4$	"	1 "	"	0°
"	+	"	2.5 "	"	15.1°

Ergebnis: $Al(BH_4)_3$ bildet mit überschüssigem, festen $LiBH_4$ einen Komplex, welcher schon bei 0° einen messbaren Zerfallsdruck an $Al(BH_4)_3$ zeigt und der durch Abpumpen des $Al(BH_4)_3$ reversibel gespalten werden kann.
Umsatz: 98.8%, bezogen auf das rückgewonnene $Al(BH_4)_3$

Versuch 29

Zweck: Verhalten des $LiBH_4/Al(BH_4)_3$-Komplexes an der Luft und bei der Hydrolyse.

Apparatur: Siehe Seite 28.

Ausgangsstoffe: $LiBH_4$: 2.2 mMol.
10 ml 0.22molare ätherische Lösung wurden eingedampft und das Ätherat in reines $LiBH_4$ überführt. (vgl. Seite 27, Abs. b.)
$Al(BH_4)_3$:
0.64 mMol (p = 17.6 mm, t = 19.0°, v = 657.7 ml).

Durchführung: Das $Al(BH_4)_3$ wurde vom $LiBH_4$, welches sich in einem Kölbchen an der HV-Apparatur befand, in 2-3 Minuten quantitativ angelagert. Bei -40° war kein $Al(BH_4)_3$ mehr abtrennbar.
Dann wurde das Gefäss mit Stickstoff gefüllt und Proben des Reaktionsprodukts entnommen.
An der Luft entzündete sich die Substanz augenblicklich und brannte dann mit gelbgrüner Flamme.
Mit Wasser oder Methanol trat sehr heftige Hydrolyse ein.

Ergebnis: Ähnlich wie $Al(BH_4)_3$ selbst entzündet sich der Komplex $Li[Al(BH_4)_4]$ an der Luft spontan. Die Hydrolyse ist sehr heftig.

Versuch 30

Zweck: Wiederholung von Versuch 28, Anwendung eines Molverhältnisses $LiBH_4 : Al(BH_4)_3 = 1:1$.

Apparatur: Siehe Seite 28.

Ausgangsstoffe: $Al(BH_4)_3$: 4.5 mMol (0.6 ml = 0.36 g),
$LiBH_4$: 4.5 mMol (7 ml 0.65molare Lösung).

Durchführung: Zu dem ätherfreien $LiBH_4$ wurde $Al(BH_4)_3$ gasförmig zutreten gelassen. Das $Al(BH_4)_3$ wurde nur teilweise absorbiert, der Restdruck (130 mm = 2.5 mMol) blieb auch nach Aufkondensieren und folgendem Auftauen unverändert.

Rest: 2.5 mMol (p = 130 mm, t = 17°, v = 354 ml),
$Al(BH_4)_3$ gebunden: 2.0 mMol = 40 % der Ausgangsmenge.

Nach dreitägigem Stehen änderte sich das Ergebnis nur insofern, dass als Nebenprodukt infolge des Zerfalls von $Al(BH_4)_3$ Wasserstoff entstand.

H_2: 0.18 mMol (p = 9.5 mm, t = 17°, v = 354 ml),
das entspricht 2.7 % des $Al(BH_4)_3$.

Der Inhalt der Reaktionsfalle wurde auf -196° gekühlt, H_2 abgepumpt und der Dampfdruck bei -36° gemessen:

$p_{Reaktionsgemisch}$ bei -36° = 18.5 mm,
vergl. $p_{Al(BH_4)_3}$ bei -34° = 18 mm.

Im HV wurde nun aus der auf -36° gekühlten Falle alles flüchtige $Al(BH_4)_3$ abgepumpt und gemessen:

$Al(BH_4)_3$ zurückgewonnen: 2.9 mMol,
$Al(BH_4)_3$ gebunden bei -34°: 1.6 mMol = 35% der Ausgangsmenge.

Dampfdruck des Reaktionsrückstands bei +15°:

p = ~ 2 mm (vgl. Versuch 28: etwa 2 mm).

Zu dem Reaktionsrückstand wurden nun weitere 1.6 mMol $Al(BH_4)_3$ kondensiert und der Dampfdruck bei verschiedenen Temperaturen gemessen:

-45°	p = 10.5 mm	vgl. $p_{Al(BH_4)_3}$	-41°	= 11 mm,	
-35°	" 17.5 mm		-34°	= 18	
+14.7°	" 63	=1.2 mMol $Al(BH_4)_3$ (p = 63 mm, t = 14.7°, v = 354 ml)			

$Al(BH_4)_3$ gebunden im Gleichgewicht = 1.6 + 0.4 = 2.0 mMol (siehe oben).

Von dem Reaktionsgemisch wurde erneut das nicht addierte $Al(BH_4)_3$ abgepumpt (10 Minuten bei -45°) und am Rückstand die thermische Spaltung des Komplexes studiert.

p/T des Reaktionsrückstandes:

- 45°	p = nicht messbar		
0°	~ 1 mm		
15°	2 mm		
	Beginn der H_2-Entwicklung		
36°	9 mm korr.	5 mm	(-4 mm H_2)
45°	18 mm	12	(-6 mm H_2)
0°	6 mm	~ 1	
- 45°	5.5 mm	0	
-196°	0.5 mm	0	

Bei Temperaturen oberhalb 25° zerfällt der Komplex ähnlich wie $Al(BH_4)_3$ selbst irreversibel unter Bildung von Wasserstoff. Der Wasserstoff wurde abgepumpt (Falle auf -196°) und dann das Aluminiumboranat bei Raumtemperatur durch Abpumpen zurückgewonnen (1.5 Stunden). Mit dem bereits früher abgetrennten $Al(BH_4)_3$ vereint, wurde praktisch die gesamte Ausgangsmenge zurückerhalten.

$Al(BH_4)_3$: 4.3 mMol, 0° Tension 120 mm.

Vergleichsmessung

p/T von 1.5 mMol $Al(BH_4)_3$ in Volumen v:

-45°	p = 11 mm		0°	p = 40.5 mm	
-35°	18 mm		+16.3°	42 mm	
-20°	39 mm				

Ergebnis: s. folgenden Versuch.

Versuch 31

Zweck: Wiederholung von Versuch 30 unter Veränderung der Molmengen.

Apparatur: Siehe Seite 28.

Ausgangsstoffe: $Al(BH_4)_3$: 2.7 mMol, tensionsrein,
(p = 207 mm, t = 19.5°, v = 237.7 ml).
$LiBH_4$: 3.2 mMol (5 ml 0.65molare Lösung).

Durchführung: analog Versuch 30.

Auch bei diesem Ansatz war die absorbierte Menge unabhängig davon, ob das $Al(BH_4)_3$ gasförmig oder flüssig mit dem $LiBH_4$ in Kontakt kam, der Restdruck sank auch bei längerem Stehen nicht mehr.

Restdruck : 69 mm = 1.4 mMol (t = 0°, v = 354 ml)

$Al(BH_4)_3$ gebunden : 1.3 mMol = 48% der Ausgangsmenge.

p/T des Reaktionsgemisches:

-63.5°	p =	4 mm
-45°		11
-20°		39
0°		69
18°		71
35°		73
42°		74

Die letztgenannten Werte entsprechen nur dem Druck von 1.4 mMol (v = 354 ml) $Al(BH_4)_3$, der Komplex bleibt ohne Einfluss. Um dessen thermischen Zerfall zu verfolgen, wurde das überschüssige $Al(BH_4)_3$ abgepumpt (20 Minuten bei -63.5°) und erneut p/T gemessen.

-45°	p =	nicht messbar		
0°		< 1 mm		
18°		~1		
33°		4		
	Beginn der H_2-Entwicklung			
41°	p	9 mm	korr.	8 mm (-1 mm H_2)
49°		22		18 (-4 mm H_2)
-45°		4 mm = H_2		0

Zuletzt wurde bei Raumtemperatur alles Flüchtige abgepumpt und die Ausgangsmenge $Al(BH_4)_3$ zurückerhalten.

Ergebnis von Versuch 30 und 31.

Wie Versuch 28. Die Umsetzung von $Al(BH_4)_3$ mit $LiBH_4$ im Molverhältnis 1:1 verläuft aber nicht vollständig und ist scheinbar vom Verteilungsgrad des $LiBH_4$ abhängig. Sie lässt keine sicheren Schlüsse auf die Zusammensetzung des Komplexes zu.

p/T-Diagramm f. Versuch 30 und 31

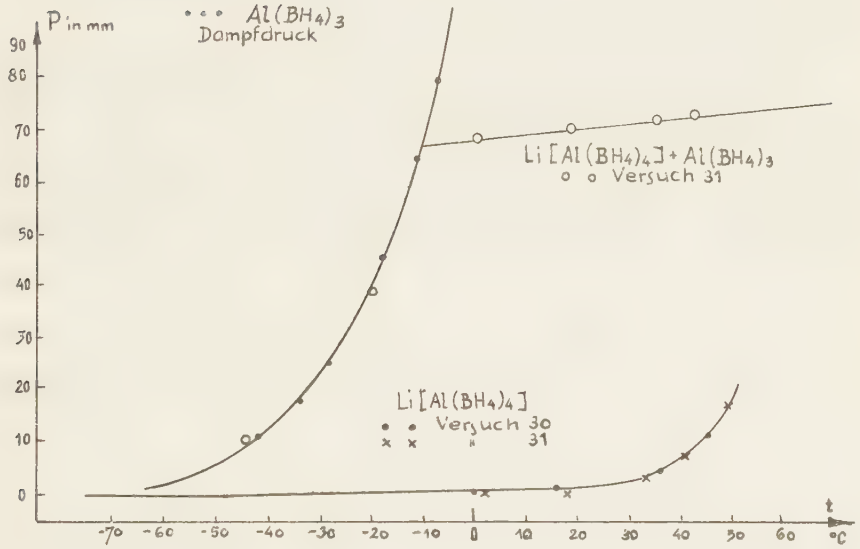
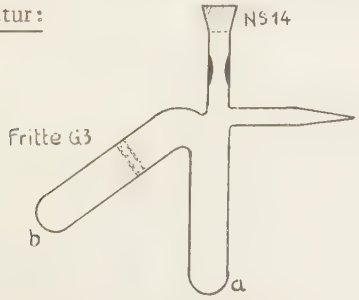


Abb. 13 p-Kurven für $Al(BH_4)_3$, für $Li[Al(BH_4)_4]$ und für Gemisch $Li[Al(BH_4)_4] + Al(BH_4)_3$

Versuch 32

Zweck: Versuch zur Lösung des $LiBH_4/Al(BH_4)_3$-Komplexes in überschüssigem $Al(BH_4)_3$ und Isolierung des reinen Komplexes.

Apparatur:



Zweischenkelrohr mit Glasfritte G3, Ansatz mit NS 14, Abschmelzkapillare und Aufbrechspitze.

Abb. 14 Gerät für Lösungsversuch unter Luftausschluss

Ausgangsstoffe: $Al(BH_4)_3$: 14.6 mMol = 1.9 ml,
$LiBH_4$: 5 mMol (10 ml 0.49 molare Lösung).

Durchführung: Die ätherische $LiBH_4$-Lösung wurde durch das Ansatzrohr eingepipettiert und der Äther im HV vollständig entfernt. Dann wurde das Gefäss mit trockenem Stickstoff gefüllt und die Abschmelzkapillare angebracht. Nach dem Evakuieren wurde $Al(BH_4)_3$ in a einkondensiert und das Gefäss im HV zugeschmolzen.

Bei Raumtemperatur wurde nun das flüssige $Al(BH_4)_3$ durch Neigen des Gefässes von a nach b fliessen gelassen (die Fritte verhindert, dass ungelöstes $LiBH_4$ nach b gelangt) und anschliessend durch leichtes Kühlen von a ($-45°$, $p_{Al(BH_4)_3} > p_{Komplex}$) hierhin zurückkondensiert. Diese Operation wurde etwa 25 mal wiederholt. Dann wurde die Abbrechspitze in einen Rohröffner eingekittet, geöffnet und das überschüssige $Al(BH_4)_3$ abgepumpt. Infolge des Zerfalls von $Al(BH_4)_3$ wurde daneben auch Wasserstoff gefunden.

$Al(BH_4)_3$: 12.5 mMol = 1.65 ml,
H_2: 0.14 mMol (p = 10.3 mm, t = 20.2°, v = 250 ml).

Da sich in b sichtlich nur sehr wenig Substanz befand, wurde bei Raumtemperatur das noch gebundene $Al(BH_4)_3$ abgepumpt.

$Al(BH_4)_{3\,gebunden}$: 2.1 mMol (p = 58 mm, t = 20 , v = 662.9 ml).
In b befand sich neben sehr wenig körnigem Material nur das in $Al(BH_4)_3$ lösliche Zerfallsprodukt AlB_3H_9 [4], ein glasiger Körper, der sich beim Erwärmen mit dem Fön schaumig aufblähte. $LiBH_4$ war offensichtlich nicht nach b gelangt.

Ergebnis: Keine oder höchstens sehr geringe Löslichkeit des Komplexes in $Al(BH_4)_3$.

Versuch 33

Zweck: Konduktometrische Titration von $Al(BH_4)_3$ mit $LiBH_4$ in Äther.

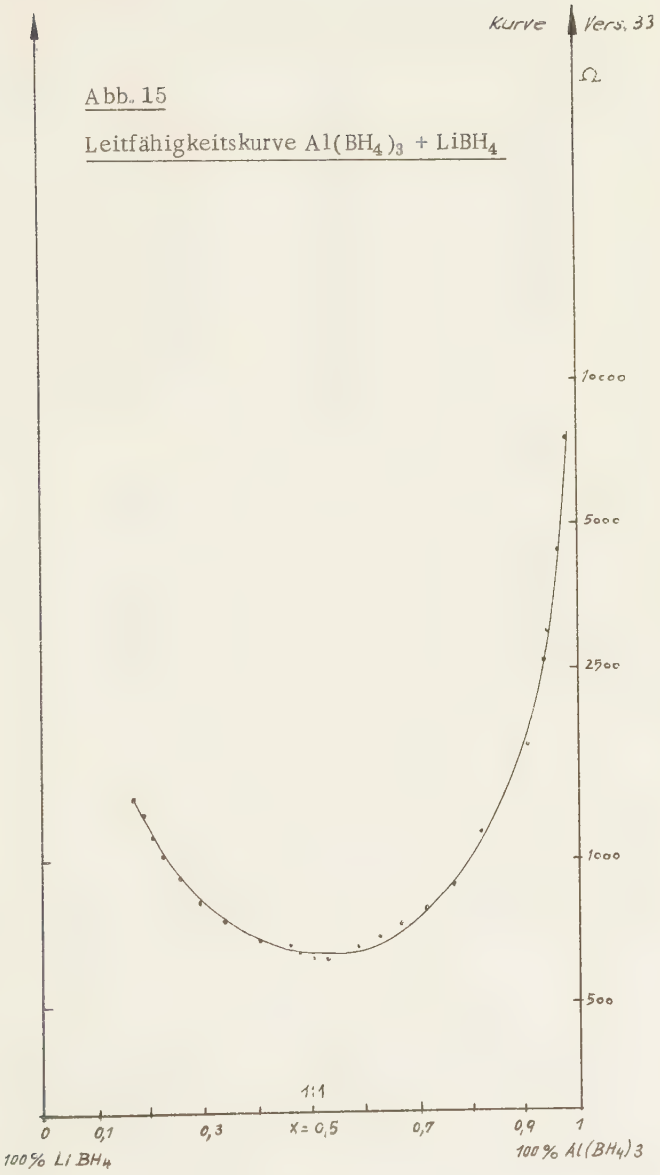
Apparatur: Siehe Seite 29.

Ausgangsstoffe: a) Ätherische $LiBH_4$-Lösung
Gehaltsbestimmung durch Hydrolyse:
2 ml Lösung ergaben 80.3 Nml H_2 = 3.58 mMol;
3.58/8 = 0.45, d. h. die Lösung war 0.45molar.
b) Ätherische $Al(BH_4)_3$-Lösung.
Gehaltsbestimmung durch Hydrolyse:
1 ml Lösung ergab 115.5 Nml H_2 = 5.16 mMol;
5.16/12 = 0.43, d. h. die Lösung war 0.43molar.

Durchführung: 10 ml $Al(BH_4)_3$-Lösung wurden vorgelegt, langsam bis zu 50 ml $LiBH_4$-Lösung zugegeben und der jeweilige Widerstand R gemessen. Während der Titration trat in der klaren Lösung keine Veränderung auf.

Abb. 15

Leitfähigkeitskurve $Al(BH_4)_3 + LiBH_4$



Ergebnis:

	ml $LiBH_4$	Molenbruch	R (Ohm)
	0	1.000	500000
	0.2	0.980	7700
	0.4	0.961	4400
	0.6	0.943	3000
	0.8	0.925	2600
	1	0.908	1710
	2	0.833	1120
	3	0.768	880
	4	0.714	780
	5	0.666	730
	6	0.625	690
(Kurve Vers. 33	7	0.588	660
siehe Abb. 15)	8	0.555	640
	9	0.527	630
	10	0.500	630
	11	0.475	640
	12	0.455	660
	15	0.400	680
	20	0.333	750
	25	0.286	820
	30	0.250	910
	35	0.222	1010
	40	0.200	1120
	45	0.182	1230
	50	0.166	1340
	$LiBH_4$	0.000	∞

Es tritt ein Minimum für den Molenbruch 0.5 auf, d.h. für einen Komplex der Zusammensetzung 1:1 oder $Li[Al(BH_4)_4]$.

Versuch 34

Zweck: Isolierung des Komplexes $Li[Al(BH_4)_4]$ aus Äther.

Apparatur: Ein Wägegefäss mit Einfüllrohr (NS 14.5) und seitlichem Ansatz mit Hahn und Schliff NS 10 (s. Seite 28).

Ausgangsstoffe: $LiBH_4$: 1.14 mMol (25.0 mg, 5 ml 0.228molare Lösung).
$Al(BH_4)_3$: 1.12 mMol (p = 30.8mm, t = 18.2°, v = 658.9 ml).

Durchführung: Zu dem im Wägegefäss befindlichen $LiBH_4$, welches zuvor zur Wägung in das ätherfreie Salz überführt worden war, wurden etwa 10 ml abs. Äther und dann das $Al(BH_4)_3$ kondensiert. Von der

klaren Lösung wurde nach kurzem Stehen der Äther bei -40° im HV abgezogen. Nach 3 Stunden wurde unterbrochen und das Gefäss mit der öligen Substanz gewogen: 505.8 mg, das entspricht einer gebundenen Äthermenge von 401.8 mg = 5.50 mMol oder 4.92 Äquivalente pro $Li[Al(BH_4)_4]$.

Bei +20° wurde daraufhin weiterer Äther abgepumpt; Ergebnis nach 1 Stunde: 186.2 mg Ber. für $Li[Al(BH_4)_4] \cdot O(C_2H_5)_2$: 187.3 mg (1.12 mMol). Die Substanz war farblos, und im Aussehen — kleine, körnige Kristalle — deutlich verschieden vom $LiBH_4$ (lange Kristallnadeln).

Ergebnis: Beim Einengen einer ätherischen Lösung von $LiBH_4$ und $Al(BH_4)_3$ im Verhältnis 1:1 hinterbleibt das Ätherat $Li[Al(BH_4)_4]O(C_2H_5)_2$. Eine Mischung von $LiBH_4$ und $Al(BH_4)_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ hätte die gleiche Zusammensetzung. Dieser Fall kann jedoch ausgeschlossen werden, da $Al(BH_4)_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ bei +20° im HV schon flüchtig ist.

Versuch 35

Zweck: Komplexbildung zwischen KBH_4 und $Al(BH_4)_3$.

Apparatur: Wie bei den bisherigen Versuchen, siehe Seite 28.

Ausgangsstoffe: KBH_4: hergestellt durch Umsetzung von $NaBH_4$ mit KOH in Alkohol: $NaBH_4 + KOH \longrightarrow NaOH + KBH_4$ [18].
Einwaage: 0.965 g = 17.7 mMol.
Das KBH_4 wurde im Reaktionsgefäss über Nacht durch Abpumpen etwaiger Spuren flüchtiger Substanzen im Hochvakuum gereinigt.

$Al(BH_4)_3$, tensionsrein:
2.39 mMol (p = 42.5 mm, t = 19.5°, v = 1025 ml).

Durchführung: Zu dem festen KBH_4 wurde das $Al(BH_4)_3$ gasförmig zutreten gelassen. Es war keine Wärmetönung der Reaktion erkennbar. Auch nachdem alles $Al(BH_4)_3$ aufkondensiert worden war, blieb der Druck bei 20° grösser als 100 mm.

Bei 0° (Eisbad) wurde dann alles Flüchtige abgepumpt und gemessen:

Rückgewonnenes $Al(BH_4)_3$:
1.73 mMol (p = 31 mm, t = 19.5°, v = 1025 ml).

Umgesetzt hatten sich danach 2.39-1.73 = 0.66 mMol $Al(BH_4)_3$ oder 28% der Ausgangsmenge.

Der $Al(BH_4)_3$ - Dissoziationsdruck des Reaktionsproduktes betrug bei 20° etwa 1 mm. An der Luft war der Rückstand nicht selbstentzündlich, er brannte mit schwacher Flamme. An der Luft trat langsame Hydrolyse ein (B_2H_6-Geruch), mit Methanol wurde rasch, mit Wasser stürmisch Wasserstoff entwickelt.

Ergebnis: $Al(BH_4)_3$ bildet mit KBH_4 eine Anlagerungsverbindung, deren Formel gemäss Versuch 33 $K[Al(BH_4)_4]$ lauten dürfte. Da wegen der zu geringen Oberflache des KBH_4 die heterogene Reaktion unvollständig blieb, wurde nur ein 28proz. Umsatz gefunden.

Versuch 36

Zweck: Komplexbildung zwischen Lithiumcyanoboranat $LiBH_3CN$ [19] und $Al(BH_4)_3$.

Apparatur: Wie bei den bisherigen Versuchen, siehe Seite 28.

Ausgangsstoffe: $LiBH_3CN$: Einwaage 160. 8 mg = 3. 43 mMol (v. Gebr. Heyle). Die rein weisse, nicht besonders verriebene Substanz wurde einige Stunden lang im Hochvakuum von etwa anhaftenden, flüchtigen Stoffen befreit.

$Al(BH_4)_3$: Eingesetzte Menge: 1. 72 mMol, (p = 30. 7 mm, t = 20. 5°, v = 1025 ml). Nach der Reaktion wurden zurückgewonnen: 0. 68 mMol, (p = 12 mm, t = 18. 0°, v = 1025 ml). Die Differenz, d. h. die umgesetzte Molmenge, beträgt 1. 72-0. 68 = 1. 04 mMol $Al(BH_4)_3$ = 60. 5%.

Durchführung: Zu dem festen $LiBH_3CN$ wurde das Aluminiumboranat gasförmig zutreten gelassen. Es war keine Reaktionswärme zu beobachten. Ein Teil des $Al(BH_4)_3$ blieb trotz des angewandten Überschusses an $LiBH_3CN$ ungebunden. Er wurde bei Raumtemperatur abgepumpt und gemessen (s. oben). Der Rückstand entwickelte bei Raumtemperatur langsam Wasserstoff und Diboran. Der Dissoziationsdruck (= $Al(BH_4)_4$-Druck) des Komplexes betrug bei 20° etwa 1 mm.

Das Reaktionsgefäss wurde nun mit reinem Stickstoff gefüllt und von der HV-Apparatur entfernt.

a) Die Additionsverbindung entzündete sich an der Luft nicht spontan. Sie brannte nach Entzünden mit grosser, grüner Flamme (Geruch nach HCN).

b) An der Luft trat langsam Hydrolyse ein. Mit Methanol oder mit Wasser reagierte das Produkt explosionsartig unter Feuererscheinung.

Ergebnis: Aluminiumboranat bildet mit Lithiumcyanoboranat eine feste Additionsverbindung. Da es sich um eine Oberflächenreaktion handelte, sind keine stöchiometrischen Aussagen möglich, doch dürfte die Formel analog den Verbindungen früherer Versuche $Li[Al(BH_4)_3(BH_3CN)]$ lauten.

Versuch 37

Zweck: Komplexbildung zwischen $LiAlH_4$ und $Al(BH_4)_3$.

Apparatur: Siehe Seite 28.

Ausgangsstoffe: $LiAlH_4$: 4.06 mMol [9].

In das Reaktionsgefäss wurden 10 ml einer 0.406molaren, ätherischen $LiAlH_4$-Lösung einpipettiert. Dann wurde im HV der Äther abdestilliert und das zurückbleibende, weisse $LiAlH_4$ 1 Stunde lang auf 100° erwärmt. Dabei färbte es sich infolge beginnender, thermischer Zersetzung etwas grau.

$Al(BH_4)_3$, 0°Tension 120 mm:

2.31 mMol (p = 41.5 mm, t = 21.6°, v = 1025 ml).

Durchführung: Das $Al(BH_4)_3$ wurde zuerst gasförmig, dann flüssig mit dem $LiAlH_4$ zur Reaktion gebracht. Keine Wärmeentwicklung. Nach 20 Stunden bei Raumtemperatur wurden bei -45° alle flüchtigen Substanzen abgepumpt und gemessen.

Wasserstoff: 0.068 mMol (p = 5.6 mm, t = 19.5°, v = 221.3ml).

Das Reaktionsprodukt färbte sich beim Stehen langsam dunkelgrau. $LiAlH_4 \cdot Al(BH_4)_3$ ist also wie $LiAlH_4 \cdot AlH_3$ instabil und zerfällt am Licht unter H_2-Bildung.

Kondensat: 0°Tension 119 mm, also unverändertes $Al(BH_4)_3$: 1.17 mMol (p = 20.8 mm, t = 19.5°, v = 1025 ml), der Umsatz betrug also 2.31-1.17 = 1.14 mMol oder 49%.

Rückstand: $p_{-45°} = 0$ mm, $p_{+20°} = 8$ mm.

Bei Raumtemperatur wurde vom Reaktionsprodukt alles Flüchtige abgepumpt. Dabei konnte reversibel $Al(BH_4)_3$ abgespalten werden: 0.69 mMol (p = 12.3 mm, t = 18.9°, v = 1025 ml), das sind 59% der aufgenommenen Menge $Al(BH_4)_3$. Der verbleibende Rückstand war an der Luft nicht selbstentzündlich, aber brennbar. Die Hydrolyse war an der Luft merklich (B_2H_6-Geruch), mit Methanol heftig und mit Wasser explosionsartig.

Ergebnis: $Al(BH_4)_3$ bildet mit $LiAlH_4$ eine Anlagerungsverbindung, für die gemäss Versuch 33 die Formel $Li[Al(BH_4)_3(AlH_4)]$ zutreffen dürfte. Die Verbindung kann in die Ausgangsstoffe gespalten werden. Am Licht zerfällt sie unter H_2-Bildung.

Versuch 38

Zweck: Konduktometrische Titration von $Al(BH_4)_3$ mit $LiAlH_4$ in Äther.

Apparatur: Siehe Seite 29.

Ausgangsstoffe: Ätherische $Al(BH_4)_3$-Lösung: 0.29molar;

Gehaltsbestimmung durch Hydrolyse: 1 ml Lösung gab 77 Nml H_2 = 3.44 mMol;

3.44/12 = 0.287, d.h. die Lösung war 0.29molar.

Ätherische $LiAlH_4$-Lösung: 0.53molar;
2 ml Lösung ergaben 96 Nml H_2 = 4.28 mMol;
4.28/8 = 0.535, d.h. die Lösung war 0.53molar.

Durchführung: Zu 10 ml $Al(BH_4)_3$-Lösung wurde langsam $LiAlH_4$-Lösung gegeben und der Widerstand gemessen.

(Kurve Vers. 38 siehe Abb. 16)

ml $LiAlH_4$	Molenbruch	Ohm
0	1.000	500000
0.1	0.981	15000
0.2	0.965	6300
0.3	0.948	4000
0.4	0.933	3150
0.5	0.917	2600
0.6	0.902	2200
0.7	0.887	1920
0.8	0.874	1730
0.9	0.859	1550
1	0.847	1410
1.3	0.809	1250
1.6	0.775	1100
2	0.734	1000
2.5	0.687	1120
3	0.648	1270
3.6	0.604	1390
4	0.578	1480
4.5	0.550	1600
5	0.523	1790
6	0.478	2300
7	0.440	3550
8	0.407	5400
9	0.379	6800
10	0.355	7800
13	0.297	9700
16	0.268	10700
20	0.216	9400
23	0.193	7000
26	0.180	5200
30	0.155	4200
∞	0.000	1100

Im Laufe der Titration fiel weisser, flockiger Aluminiumwasserstoff aus.

Ergebnis: Maximum der Leitfähigkeit beim Molenbruch 0. 75,
Minimum der Leitfähigkeit beim Molenbruch 0. 25,
Deutung und Diskussion der Kurve siehe nächsten Versuch.

Versuch 39

Zweck: Wiederholung der konduktometrischen Titration von $Al(BH_4)_3$ mit $LiAlH_4$ unter Änderung der Konzentrationen.

Apparatur: Siehe Seite 29.

Ausgangsstoffe: Ätherische $Al(BH_4)_3$-Lösung: 0. 44molar.
9. 95 mMol $Al(BH_4)_3$ (266 mm, 19. 2°, 682 ml) und
21. 2 ml Äther (15. 25 g) ergaben 22. 5 ml Lösung.
Ätherische $LiAlH_4$-Lösung: 0. 42molar.
2 ml Lösung entsprachen 8. 37 ml n/10 HCl.

Durchführung: 10 ml $Al(BH_4)_3$-Lösung wurden mit $LiAlH_4$-Lösung titriert und der Widerstand gemessen.

ml $LiAlH_4$	Molenbruch	Widerstand	Beobachtung
0	1. 000	500000	
0. 1	0. 990	19000	
0. 2	0. 981	7500	
0. 4	0. 961	3800	
0. 6	0. 943	2800	
0. 8	0. 926	2250	
1	0. 909	1830	
1. 3	0. 885	1430	
1. 6	0. 862	1280	
2	0. 833	1120	
2. 5	0. 800	1000	
3	0. 769	940	
4	0. 714	1050	Lösung etwas trübe
5	0. 667	1460	
6	0. 625	1720	
7	0. 588	2080	
8	0. 555	2400	
9	0. 526	3300	
10	0. 500	4600	
12	0. 454	10000	flockiger Niederschlag
13	0. 435	12800	
14	0. 417	14700	
16	0. 384	18700	
18	0. 357	22000	
20	0. 334	25000	
25	0. 286	32000	

(Kurve Versuch 38 u. 39 siehe Abb. 16)

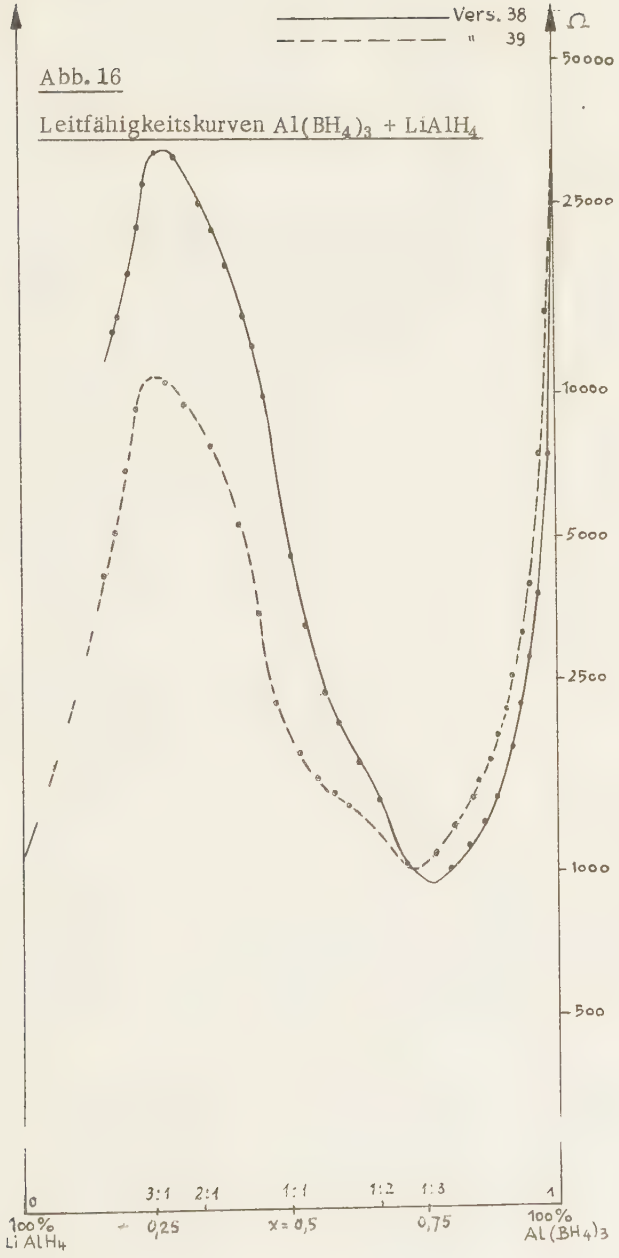


Abb. 16

Leitfähigkeitskurven $Al(BH_4)_3 + LiAlH_4$

ml $LiAlH_4$	Molenbruch	Widerstand	Beobachtung
30	0. 250	32000	
33	0. 232	27500	
36	0. 217	22500	
40	0. 200	17900	
45	0. 182	14600	
47	0. 175	13400	

Ergebnis: Die Extremwerte liegen wie bei vorigem Versuch: Das Leitfähigkeitsmaximum beim Molenbruch 0. 75 (3 $Al(BH_4)_3$ + 1 $LiAlH_4$), das Minimum beim Molenbruch 0. 25 (1 $Al(BH_4)_3$ + 3 $LiAlH_4$); zwischen den Werten 0. 75 und 0. 50 verläuft die Kurve fast linear, die Lösung trübt sich; vom Molenbruch 0. 5 bis 0. 25 steigt der Widerstand rasch und AlH_3 fällt aus.

Versuch 40

Zweck: Komplexbildung zwischen $Ca(AlH_4)_2$ und $Al(BH_4)_3$.

Apparatur: Wie bei den bisherigen Versuchen, siehe Seite 28.

Ausgangsstoffe: $Ca(AlH_4)_2$: Einwaage 623 mg = 6. 11 mMol.
$Ca(AlH_4)_2 \cdot 1$ THF wurde etwa 2 Stunden lang im Hochvakuum auf 100° erhitzt, um anhaftendes Lösungsmittel zu entfernen. Die ursprünglich weisse Substanz färbte sich dabei gelblich.

$Al(BH_4)_3$: Ausgangsmenge: 2. 50 mMol,
(p = 44. 5 mm, t = 19. 1°, v = 1025 ml).
Rückgewonnene Menge: 1. 60 mMol.
(p = 28. 5 mm, t = 19. 4°, v = 1025 ml).
Die Differenz (= umgesetztes $Al(BH_4)_3$) beträgt 0. 9 mMol oder 36% der Ausgangsmenge.

Durchführung: Zu dem festen $Ca(AlH_4)_2$ wurde das $Al(BH_4)_3$ gasförmig zutreten gelassen. Es war eine sehr schwache Erwärmung des Reaktionsgefässes zu beobachten. Die Anlagerungsreaktion verlief nicht vollständig, auch bei -50° war noch ungebundenes Aluminiumboranat vorhanden:

$$p_{-50°} = 7 \text{ mm} = p_{Al(BH_4)_3}$$

Bei -50° wurde dann das überschüssige $Al(BH_4)_3$ abkondensiert und gemessen. Der $Al(BH_4)_3$-Dissoziationsdruck des Komplexes betrug bei 20° etwa 5 mm. Durch 15 Minuten langes Abpumpen bei Raumtemperatur konnten vom festen Produkt 0. 06 mMol $Al(BH_4)_3$ abgespalten werden. Die Reaktion ist also zumindest teilweise reversibel. Der Zerfallsdruck ist auch bei Raumtempera-

tur so hoch, dass sich das Gemisch des $Al(BH_4)_3$ mit dem Stickstoff, mit dem das Reaktionsgefäss gefüllt worden war, an der Luft entzündete.

a) Die erhaltene Substanz brannte an der Luft augenblicklich mit grosser, grüner Flamme.

b) Der Stoff hydrolysierte mit Methanol und mit Wasser heftig unter Feuererscheinung.

Ergebnis: $Al(BH_4)_3$ bildet mit $Ca(AlH_4)_2$ eine Additionsverbindung. Da die heterogene Reaktion nicht vollständig verläuft, kann keine der beiden möglichen Formeln

$$Ca[AlH_4]\,[Al(BH_4)_3(AlH_4)] \quad \text{und} \quad Ca[Al(BH_4)_3(AlH_4)]_2$$

bewiesen werden.

Die potentiometrische Titration lässt wegen der schon beim $LiAlH_4$ beobachteten Folgereaktionen auch keine klaren Aussagen erwarten.

e) $X^- = CH_3^-$

Versuch 41

Zweck: Komplexbildung zwischen $LiCH_3$ und $Al(BH_4)_3$

Apparatur: Siehe Seite 28.

Ausgangsstoffe: $LiCH_3$: 4.15 mMol (Rückstand verbrauchte zur Neutralisation 4.15 ml n HCl.

Das $LiCH_3$ wurde in Äther aus Li und CH_3Cl dargestellt[17], (unter Luftausschluss in der Apparatur selbst), die klare Lösung im Reaktionsgefäss eingedampft und das $LiCH_3$ im HV durch leichtes Erwärmen von letzten Äther-Beimengungen befreit.

$Al(BH_4)_3$, tensionsrein:

2.44 mMol (p = 43.5 mm, t = 20.0°, v = 1025 ml).

Durchführung: Beim Zusammenkommen des festen $LiCH_3$ mit dem gasförmigen $Al(BH_4)_3$ erwärmte sich das Reaktionsgefass spürbar ($\sim 40°$).

Nach raschem Druckrückgang ($p_{20°} = 27$ mm, $p_{-47°} = 9$ mm) wurde nach 12stündigem Stehen bei -47° alles Flüchtige abgepumpt.

Wasserstoff: nicht messbare Spuren,

Diboran: 0.08 mMol (1.5 mm, 21.7°, 1025 ml),

$Al(BH_4)_3$: kein Kondensat.

Der Rückstand besass bei -47° 0 mm, bei 20° 18 mm Dampfdruck. Nach Abpumpen der bei Raumtemperatur flüchtigen Stoffe wurde der Rückstand auf 110° erwärmt und noch etwas Substanz erhalten.

Die Fraktionierung ergab:

0° Bad:	kein Kondensat	
-47° Bad:	Hauptanteil,	Smp. unscharf 10°, 0° Tension 9 mm, wahrscheinlich $Al(CH_3)_3$,
-196° Bad:	kleiner Rest,	Smp. ca. 0°, 0° Tension 13 mm, wahrscheinlich $Al(CH_3)_2BH_4$.

Gesamtmenge: 92.8 mg = 1.29 mMol ($MG_{Al(BH_4)_3} = MG_{Al(CH_3)_3}$).

Der Rückstand war an der Luft nicht selbstentzündlich; mit H_2O wurde langsam, mit Säure rasch H_2 entwickelt.

Eine Analyse ergab:

Li: 4.15 mMol (4.15 ml n HCl),

B: 4.13 mMol (41.25 ml n/10 NaOH),

Al: Spuren.

Ergebnis: $Al(BH_4)_3$ addiert sich an $LiCH_3$. Die Reaktion bleibt aber nicht bei $Li[Al(BH_4)_3CH_3]$ stehen, sondern mit überschüssigem $LiCH_3$ entstehen letztlich $LiBH_4$ und $Al(CH_3)_3$ bzw. teilweise methylierte Produkte wie $Al(BH_4)_2CH_3$, $Al(CH_3)_2BH_4$ bzw. $Li[Al(CH_3)_3(BH_4)]$:

$$Al(BH_4)_3 + 3\,LiCH_3 \longrightarrow Al(CH_3)_3 + 3\,LiBH_4$$

Versuch 42

Zweck: Konduktometrische Titration von $Al(BH_4)_3$ mit $LiCH_3$ in Äther.

Apparatur: Siehe Seite 29.

Ausgangsstoffe: Ätherische $Al(BH_4)_3$-Lösung: 0.54molar.
10.8 mMol $Al(BH_4)_3$ (= 1.40 ml) wurden in 20 ml Äther gelöst.

Ätherische $LiCH_3$-Lösung: 0.97molar.
2 ml Lösung verbrauchten 19.4 ml n/10 HCl zur Neutralisation.

Durchführung: 10 ml $Al(BH_4)_3$-Lösung wurden in das Messgefäss einpipettiert und aus einer Bürette langsam $LiCH_3$-Lösung zugetropft. (Zuvor war die Apparatur mit O_2-freiem Stickstoff gespült worden.)

(Kurve Vers. 48 siehe Abb. 17)

ml $LiCH_3$	Molenbruch	Widerstand	Beobachtung
0	1.000	500000	
0.1	0.983	45000	
0.2	0.965	22000	
0.4	0.932	13900	
0.6	0.902	11500	
0.8	0.873	9400	
1	0.846	8000	1)
1.5	0.786	5900	
2	0.733	5300	
3	0.648	3950	
4	0.579	3500	
5	0.524	3250	
6	0.478	3000	
7	0.430	2600	
8	0.407	2700	
9	0.379	3250	
10	0.355	3800	2)
15	0.268	10000	
20	0.216	70000	
30	0.155	45000	
40	0.121	4600	
45	0.109	8500	3)
$LiCH_3$	0.000	∞	

1) Die Lösung ist klar, keine Gasentwicklung.

2) Die Lösung wird trübe und scheint zu sieden (Reaktionswärme). Keine Hydrolyse, da kein Diboran-Geruch zu bemerken ist.

3) Die Lösung ist sehr trübe. Die Trübung setzt sich rasch ab und besteht aus feinem, weissen Pulver. Kein Aufsieden mehr.

Ergebnis: Es treten zwei Minima des Widerstands auf. Die gefundenen Werte entsprechen keinen ganzzahligen Zusammensetzungen. Nimmt man an, dass die Konzentration an reinem $LiCH_3$ kleiner als der oben bestimmte Wert für den Alkaligehalt ist, so verschiebt sich die Kurve nach rechts. Das erste Minimum beim Molenbruch $0.50_{korr.}$ entspricht dann der Verbindung $LiCH_3 \cdot Al(BH_4)_3 = Li[Al(BH_4)_3(CH_3)]$, das zweite beim Molenbruch $0.20_{korr.}$ der Verbindung $Li[Al(CH_3)_4]$ (und nicht leitendem $LiBH_4$) als dem Produkt aus $Al(BH_4)_3$ und 4 $LiCH_3$. Dazwischen treten nur die

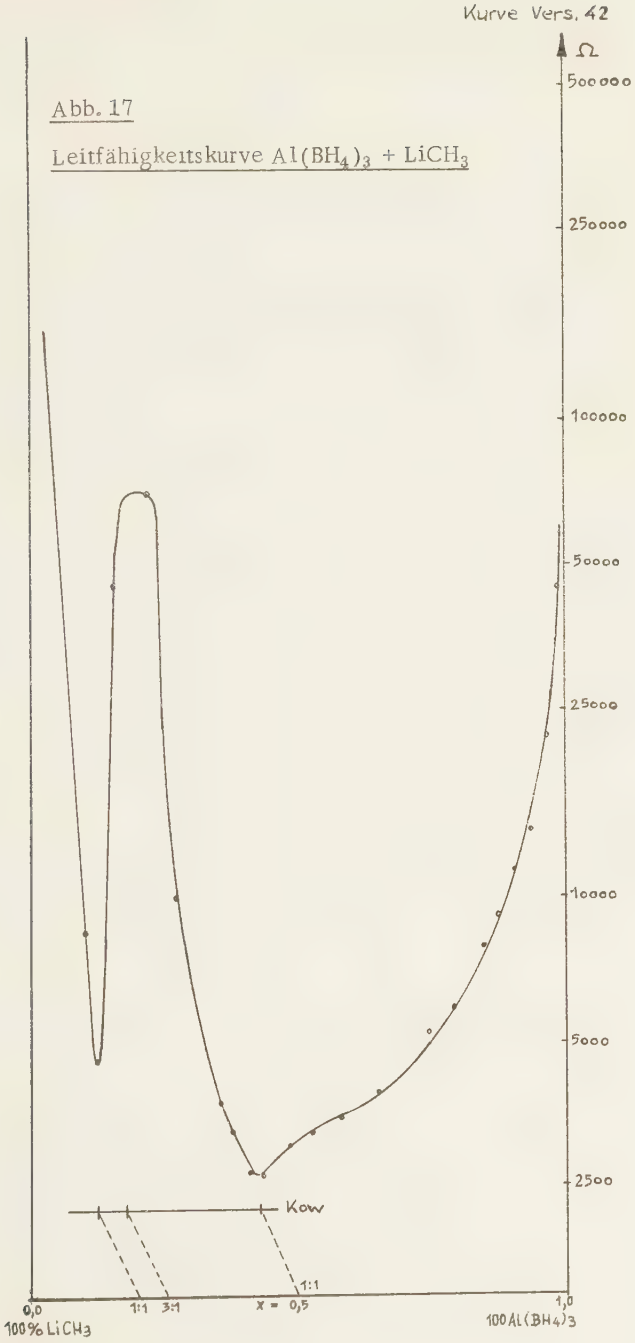


Abb. 17

Leitfähigkeitskurve $Al(BH_4)_3 + LiCH_3$

schlechter leitenden Komplexe $Li[Al(BH_4)_2(CH_3)_2]$ und $Li[Al(BH_4)(CH_3)_3]$ auf. Siehe Versuch 48 $LiBH_4$ und $Al(CH_3)_3$ (Austausch von BH_4 an Al gegen CH_3, aber nicht umgekehrt).

f) $X^- = NH_2^-$

Versuch 43

Zweck: Komplexbildung zwischen $NaNH_2$ und $Al(BH_4)_3$.

Apparatur: Siehe Seite 28.

Ausgangsstoffe: $NaNH_2$: Von der käuflichen Suspension in Xylol wurde das Xylol durch abs. Äther verdrängt, die ätherische Suspension in das Reaktionsgefäss eingefüllt, der Äther abdestilliert und das zurückbleibende $NaNH_2$ 30 Minuten lang im HV auf 100° erwärmt.

$Al(BH_4)_3$, 0° Tension 120 mm:
1.29 mMol (p = 35.8, t = 20.4°, v = 659.1 ml).

Durchführung: Beim Zutritt des $Al(BH_4)_3$ zum $NaNH_2$ erwärmte sich dieses sehr wenig. Der Druck ging langsam auf ca. 90 mm zurück, stieg dann aber wieder an. Nach 12stündigem Stehen war er grösser als 110 mm. $P_{-38°} = 26$ mm, $P_{-196°} = 6$ mm. Bei -40° wurden alle gasförmigen Stoffe abgepumpt:

Wasserstoff: geringe Spuren

Kondensat: 0° Tension 132 mm, $Al(BH_4)_3$ unrein, 1.07 mMol (29.8 mm, 20.3°, 659.2 ml), das sind 83.2% der Ausgangsmenge.

Der Rückstand besass bei 20° einen Dampfdruck von 4 mm,
bei 90° 10 mm.

Ergebnis: $Al(BH_4)_3$ wird von $NaNH_2$ nur in untergeordneter Menge angelagert. Das eingesetzte $Al(BH_4)_3$ konnte praktisch vollständig zurückgewonnen werden.

Versuch 44

Zweck: Wiederholung von Versuch 43, Reaktion zwischen $NaNH_2$ und $Al(BH_4)_3$.

Apparatur: Siehe Seite 28.

Ausgangsstoffe: $Al(BH_4)_3$, tensionsrein,
1.37 mMol (p = 38.7 mm, t = 24.6°, v = 659.6 ml)

$NaNH_2$: 3.95 g = 101 mMol.
Die Suspension in Toluol wurde in das Reaktionsgefäss eingefüllt und das Toluol im HV abdestilliert.
Analyse des $NaNH_2$:
Eine Probe des toluolfeuchten $NaNH_2$ wurde vorsichtig hydrolysiert und das freiwerdende NH_3 zu vorgelegter n/10 HCl destil-

liert, dann NaOH im Rückstand und NH_3 im Destillat acidimetrisch bestimmt und aus dem Verhältnis der Prozentgehalt an $NaNH_2$ errechnet.

NaOH: 16.30 ml n/10 HCl,

NH_3: 12.47 " " "

d.h. das verwendete Produkt bestand zu 76.4% aus $NaNH_2$, der Rest dürfte infolge Hydrolyse NaOH sein.

Durchführung: Bei der Einwirkung des gasförmigen $Al(BH_4)_3$ auf $NaNH_2$ war keine Wärmeentwicklung zu bemerken. Im Laufe von 3 Tagen sank der Druck langsam von 110 mm auf 93 mm. Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte ergab: Wasserstoff (bei -196° abgepumpt):

0.81 mMol (p = 67.3 mm, t = 24.3°, v = 226.5 ml).

Der Rückstand besass bei -50° noch einen Druck von etwa 10 mm, diese Gase wurden bei -52° abgepumpt: Kondensat: 0.31 mMol (p = 8.7 mm, t = 24.7°, v = 656.3 ml); inhomogen, $p_{-50°}$ = 8.6 = $p_{+25°}$. $p_{-80°}$ = 3.1 mm). Die Fraktionierung ergab $Al(BH_4)_3$, p_{-45} = 9 mm: 0,23 mMol (p = 6.4 mm, t = 26.7°, v = 656.2 ml), das sind 16.5% der Ausgangsmenge.

Rückstand:

Das Reaktionsgefäss mit dem Rückstand, der bei Raumtemperatur keinen Dampfdruck besass, wurde mit N_2 gefüllt und die Substanz untersucht.

Sie war an der Luft nicht selbstentzündlich, auch nicht brennbar. Mit H_2O oder mit Säure hydrolysierte sie heftig, es trat aber kein Geruch nach $(BH_3)_3$ auf.

Ergebnis: $Al(BH_4)_3$ reagiert nur langsam mit $NaNH_2$. Das Reaktionsprodukt scheint seinem Verhalten nach eine Mischung von $NaBH_4$, $Al(NH_2)_3$ und $NaNH_2$ zu sein.

g) X = OR^-

Versuch 45

Zweck: Komplexbildung zwischen $NaOCH_3$ und $Al(BH_4)_3$.

Apparatur: Siehe Seite 28.

Ausgangsstoffe: $NaOCH_3$: 34.1 mMol: die Titration des Reaktionsrückstands ergab einen Verbrauch von 34.1 ml n HCl. Zur Darstellung wurden etwa 800 mg Natrium in 20 ml abs. Methanol gelöst, das überschüssige Methanol abdestilliert und der Rückstand im HV 1 Stunde lang auf 100-120° erwärmt, um anhaftendes CH_3OH restlos zu entfernen. Das erhaltene Produkt war ein lockeres, weisses Pulver.

$Al(BH_4)_3$, 0° Tension 120 mm:

2.12 mMol (p = 58.1 mm, t = 18.1°, v = 661.7 ml)

Durchführung: Beim Zusammentreten der beiden Komponenten erwärmte sich der Kolben auf etwa 50-70° - exotherme Reaktion. Der Druck ging, nach Abtöplern von 0.16 mMol Wasserstoff (13.3 mm, 20.5°, 221,3 ml), die durch thermischen Zerfall entstanden waren, auf Null zurück. Das Reaktionsprodukt wurde erwärmt und der Druck verfolgt:

50°	p	=	0 mm
75°			0 "
100°			3.5 "
150°			13 "

Beim weiteren Erwärmen bis auf 175° stieg der Druck ständig (Zersetzung), beim Abpumpen wurden neben 0.09 mMol) H_2 (p = 7.6 mm, t = 20.3°, v = 220.9 ml) keine kondensierbaren Substanzen erhalten.

Der Rückstand war an der Luft nicht selbstentzündlich, er brannte unter Verkohlung. In Wasser löste er sich vollständig und rasch ohne H_2-Entwicklung, mit Säure entstanden H_2 und $Al(OH)_3$ (flockiger Niederschlag, Al qualitativ mit Morin nachgewiesen)

Ergebnis: $Al(BH_4)_3$ reagiert mit $NaOCH_3$ unter exothermer Bildung eines nicht reversibel spaltbaren Produkts, welches sich auch im Gegensatz zu den anderen Additionsverbindungen in H_2O ohne H_2-entwicklung löst. Danach reagiert das Zwischenprodukt $Na[Al(BH_4)_3(OCH_3)]$ weiter mit überschüssigem $NaOCH_3$ unter Bildung von $Al(OCH_3)_3$ und $NaBH_4$ (in H_2O unzersetzt löslich) bzw. unter Bildung von $Na[Al(OCH_3)_3(BH_4)]$.

$$Al(BH_4)_3 + 3\ NaOCH_3 \rightarrow \rightarrow \rightarrow Al(OCH_3)_3 + 3\ NaBH_4.$$

Die experimentellen Ergebnisse entsprechen dieser Folgereaktion.

5. Umsetzung von Aluminiumtrimethyl mit Metallsalzen MeX

Versuch 46

Zweck: Konduktometrische Titration von $Al(CH_3)_3$ mit LiBr in Äther.

Apparatur: Messgerät siehe Seite 29.

Ausgangsstoffe: Ätherische $Al(CH_3)_3$-Lösung: 0.07molar[7].

10 ml $Al(CH_3)_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ wurden in 90 ml abs. Äther gelöst.

Ätherische LiBr-Lösung: 0.28molar.

LiBr wurde in abs. Äther gelöst. 1 ml Lösung entsprachen bei der Titration nach Mohr 2.78 ml n/10 $AgNO_3$.

Durchführung: Zu 10 ml ätherischer $Al(CH_3)_3$-Lösung wurde langsam LiBr-Lösung gegeben und der jeweilige Widerstand gemessen.

ml LiBr	Molenbruch	Widerstand
0	1.000	∞
0.2	0.925	190 000
0.4	0.868	150 000
0.6	0.807	135 000
0.8	0.758	125 000
1.3	0.658	120 000
1.6	0.610	115 000
2.0	0.556	115 000
2.5	0.500	120 000
3	0.455	125 000
4	0.384	130 000
5	0.333	140 000
6	0.294	150 000
7	0.263	160 000
8	0.238	170 000
9	0.217	180 000
10	0.200	190 000
13	0.161	220 000
16	0.130	250 000
20	0.111	300 000
LiBr	0.000	∞

(Kurve Ver. 46 siehe Abb. 18)

Ergebnis: Die Lösung blieb während der Titration homogen
Die Kurve des Widerstandes zeigt beim Molenbruch 0.5 einen Extremwert. Die entsprechende Verbindung vom Molverhältnis 1:1, $Li[Al(CH_3)_3Br]$, ist aber nach der geringen Leitfähigkeitsänderung zu urteilen, nicht sehr ausgeprägt.

Versuch 47

Zweck: Konduktometrische Titration von $Al(CH_3)_3$ mit $LiBH_4$ in Äther.

Apparatur: Siehe Seite 29.

Ausgangsstoffe: Ätherische $LiBH_4$-Lösung: 0.22molar.
1 ml Lösung verbrauchte zur Neutralisation 2.19 ml n/10 HCl.
Ätherische $Al(CH_3)_3$-Lösung: 0.07molar.
Herstellung siehe Versuch 46.

Durchführung: Zu 10 ml $Al(CH_3)_3$-Lösung wurde aus einer Bürette langsam $LiBH_4$-Lösung zufliessen gelassen und der Widerstand gemessen.

Abb. 18

Leitfähigkeitskurve $Al(CH_3)_3$ + LiBr

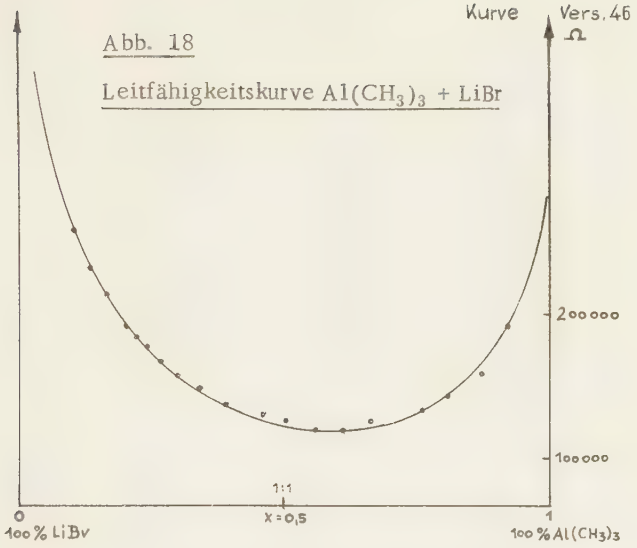
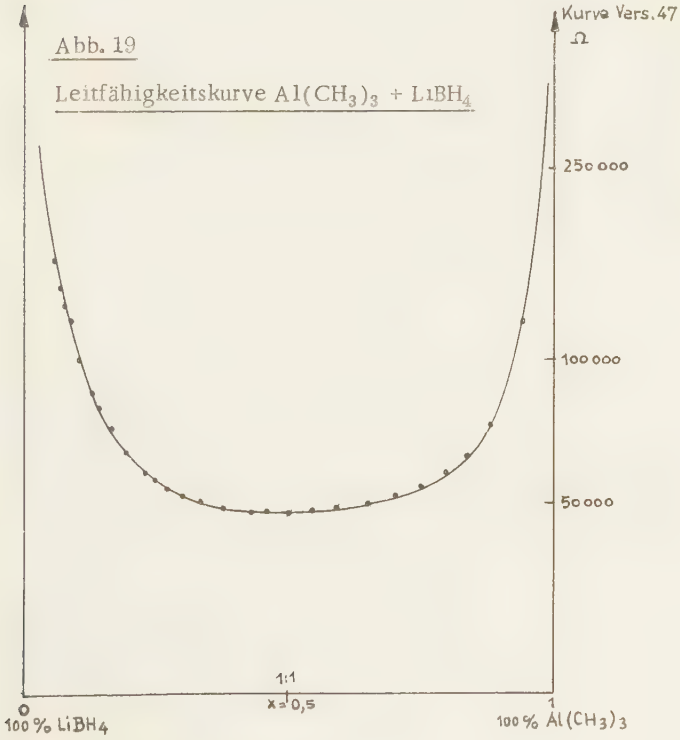


Abb. 19

Leitfähigkeitskurve $Al(CH_3)_3$ + $LiBH_4$



ml $LiBH_4$	Molenbruch	Widerstand
0	1.000	> 500 000
0.2	0.938	120 000
0.4	0.883	73 000
0.6	0.834	62 000
0.8	0.790	58 000
1	0.750	54 000
1.3	0.698	52 000
1.6	0.652	50 000
2.1	0.588	49 000
2.5	0.546	48 000
3.0	0.500	48 000
3.5	0.462	48 000
4.0	0.428	48 000
5	0.375	49 000
6	0.333	51 000
7	0.300	52 000
8	0.273	54 000
9	0.250	56 000
10	0.231	58 000
12.5	0.194	65 000
15	0.166	72 000
17.5	0.146	79 000
20	0.130	85 000
25	0.107	100 000
30	0.095	120 000
35	0.079	130 000
40	0.070	140 000
50	0.057	160 000

(Kurve Ver. 47 siehe Abb. 19)

Von geringen Hydrolysenprodukten abgesehen blieb die Lösung während der Titration homogen.

Ergebnis: Wie das Minimum der Widerstands-Kurve beim Molenbruch 0.5 zeigt, bildet sich zwischen $Al(CH_3)_3$ und $LiBH_4$ eine Verbindung $Li[Al(CH_3)_3(BH_4)]$, der Abfall des Widerstandes ist jedoch viel geringer als beim entsprechenden Komplex von $Al(BH_4)_3$ (Versuch 33).

Bemerkenswert ist ferner, dass zwischen $Li(BH_4)$ und $Al(CH_3)_3$, im Gegensatz zu $LiCH_3$ und $Al(BH_4)_3$, kein Austausch der Liganden zu beobachten ist.

6. Umsetzung von Berylliumboranat mit Metallsalzen MeX

Versuch 48

Zweck: Konduktometrische Titration von $Be(BH_4)_2$ mit LiBr in Äther.

Apparatur: Siehe Seite 29.

Ausgangsstoffe: Ätherische LiBr-Lösung:

LiBr von Merck wurde in abs. Äther gelöst. Gehaltsbestimmung durch Titration nach Mohr.

1 ml Lösung verbrauchte 2.78 ml n/10 $AgNO_3$, die Lösung war also 0.28molar.

Ätherische $Be(BH_4)_2$-Lösung:

Von der 0.38molaren Lösung des Versuches 50 wurden 5 ml in das Leitfähigkeitsgefäss einpipettiert und mit 5 ml abs. Äther verdünnt.

Durchführung: Zu der vorgelegten $Be(BH_4)_2$-Lösung wurde langsam LiBr in Äther zugegeben. Dabei zeigte sich, dass der Widerstand nur sehr wenig sank (nicht unter 300 000 Ohm) Die Lösung blieb während der Titration homogen.

Ergebnis: Durch konduktometrische Titration ist, wenigstens mit dem verwendeten Messgerät, keine Verbindungsbildung zwischen LiBr und $Be(BH_4)_2$ in Äther festzustellen.

Versuch 49

Zweck: Konduktometrische Titration von $Be(BH_4)_2$ mit $LiBH_4$ in Diäthyläther.

Apparatur: Siehe Seite 29.

Ausgangsstoffe: Ätherische $Be(BH_4)_2$-Lösung:

Zu 149.4 mg festem $Be(BH_4)_2$ [2], die sich in einem Wägegefäss befanden, wurden 9.8 ml abs. Äther kondensiert und die erhaltene Lösung in die Leitfähigkeitszelle gefüllt. Die Lösung war nach der Berechnung 0.38molar (149.4 mg = 3.86 mMol $Be(BH_4)_2$ in 9.8 ml Äther ergaben etwa 10 ml Lösung.) (Im Experiment traten Verluste an $Be(BH_4)_2$ ein; einmal war es nicht möglich, die Lösung quantitativ umzufüllen, und dann infolge Hydrolyse)

Ätherische $LiBH_4$-Lösung:

1 ml der Lösung verbrauchte nach der Hydrolyse 3.66 ml n/10 HCl zur Neutralisation. Die Lösung war also 0.37molar.

Durchführung: Zu der $Be(BH_4)_2$-Lösung wurde aus einer Bürette langsam $LiBH_4$-Lösung gegeben und dabei der Widerstand der resultierenden Lösung gemessen.

Um einen Vergleich der Kurve mit der in folgendem Versuch 50 erhaltenen zu ermöglichen, wurde der Molenbruch x so umgerechnet, dass das Widerstandsminimum bei 0.5 liegt. Diese Werte sind in der Tabelle als $x_{korr.}$ eingetragen.

ml $LiBH_4$	Molenbruch x	$x_{korr.}$	Widerstand
0	1.000	1.000	> 500 000
0.2	0.980	0.952	180 000
0.4	0.962	0.910	39 000
0.6	0.943	0.870	27 000
0.8	0.926	0.833	21 000
1	0.908	0.800	18 400
1.5	0.869	0.728	14 700
2	0.833	0.666	13 200
3	0.769	0.572	12 000
4	0.714	0.500	11 800
5	0.666	0.444	11 900
6	0.625	0.400	12 500
7	0.588	0.364	13 000
8	0.556	0.333	13 700
9	0.527	0.308	14 400
10	0.500	0.288	15 200
12.5	0.444	0.242	17 600
15	0.400	0.211	20 500
20	0.333	0.167	26 500
25	0.286	0.138	32 000
30	0.250	0.118	38 000
35	0.223	0.103	47 000
$LiBH_4$	0.000	0.000	∞

Ergebnis: Die Kurve zeigt ein ausgeprägtes Minimum des Widerstandes. Eine Zuordnung zu einer Verbindung zwischen $LiBH_4$ und $Be(BH_4)_2$ ist wegen der oben erwähnten Ungenauigkeit nicht mit Bestimmtheit möglich.
Die Lösung bleibt während der Titration homogen, wenn man von der unvermeidlichen, geringen Hydrolyse absieht.

Versuch 50

Zweck: Wiederholung von Versuch 49, konduktometrische Titration von $Be(BH_4)_2$ mit $LiBH_4$ in Äther.

Apparatur: Siehe Seite 29.

Ausgangsstoffe: Ätherische $Be(BH_4)_2$-Lösung:

199.3 mg $Be(BH_4)_2$ wurden in der HV-Apparatur in 11.61 g = 16.1 ml Äther gelöst. Von dieser 0.32molaren Lösung wurden 10 ml in das Leitfähigkeitsgefäss einpipettiert.

Ätherische $LiBH_4$-Lösung:

2 ml der Lösung verbrauchten zur Neutralisation 14.32 ml n/10 HCl, d. h. die Lösung war 0.72molar.

Durchführung: Die $Be(BH_4)_2$-Lösung wurde mit der $LiBH_4$-Lösung titriert und der Widerstand gemessen.

(Kurven Versuch 49 und 50 siehe Abb. 20)

ml $LiBH_4$	Molenbruch	Widerstand
0	1.000	500 000
0.2	0.958	32 000
0.4	0.919	18 400
0.6	0.884	12 700
0.9	0.834	11 700
1.2	0.790	8 000
1.5	0.750	7 100
1.8	0.714	6 200
2.1	0.682	5 700
2.5	0.642	5 200
2.7	0.625	5 000
3.0	0.600	4 800
3.5	0.561	4 600
4.0	0.530	4 400
4.5	0.499	4 300
5.0	0.447	4 300
6.0	0.426	4 300
7.0	0.390	4 400
8.0	0.359	4 500
9.0	0.332	4 600
10.0	0.309	4 900
11.0	0.289	5 100
12.0	0.271	5 300
13.5	0.250	6 700
15.0	0.230	7 300
17.5	0.204	7 600
20.0	0.183	8 400
22.5	0.166	9 200
25.0	0.152	10 000
27.5	0.140	10 800
31.0	0.126	12 000
$LiBH_4$	0.000	∞

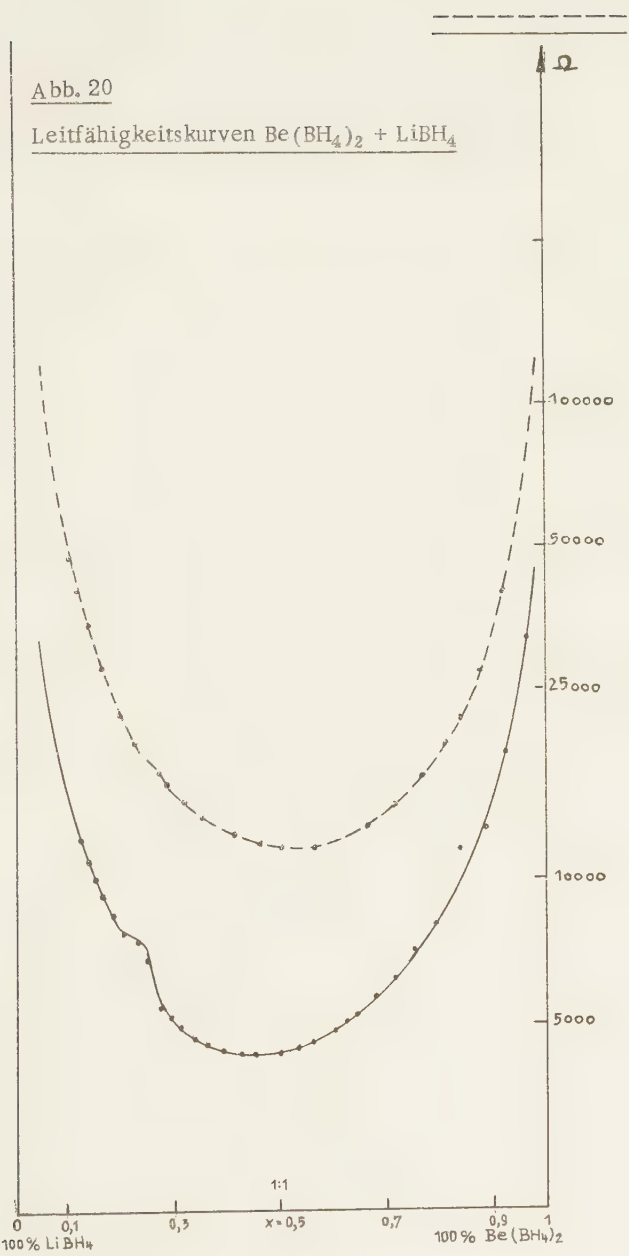


Abb. 20

Leitfähigkeitskurven $Be(BH_4)_2 + LiBH_4$

Ergebnis: Die Kurve zeigt einen Extremwert bei dem Molenbruch 0.500, das entspricht einer Verbindung $Li[Be(BH_4)_3]$. Eine Unstetigkeit im Kurvenverlauf deutet ferner darauf hin, dass daneben im geringen Masse auch eine Verbindung der Formel $Li_2[Be(BH_4)_4]$ gebildet wird. Diese Verbindungen des $Be(BH_4)_2$ gleichen also in ihrem Bau den Additionskomplexen des $Al(BH_4)_3$.

D. Zusammenfassung

Aluminiumboranat bildet mit Stoffen mit freiem Elektronenpaar Additionsverbindungen:

$$Al(BH_4)_3 + n\,R \longrightarrow Al(BH_4)_3 \cdot n\,R \qquad (n = 1, 2).$$

Es wird gezeigt, dass diese Reaktion von Äthern und Aminen auch auf Anionen X^- in Salzen MeX übertragen werden kann. Ferner werden auch BH_4^-- und AlH_4^--Ionen (ohne freies Elektronenpaar) über Hydridbrücken angelagert:

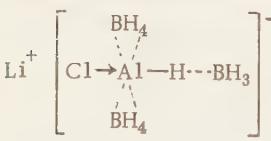
$$Al(BH_4)_3 + Me^+X^- \longrightarrow Me^+[Al(BH_4)_3X]^-.$$

Durch die Vielzahl der durchgeführten Umsetzungen ist es möglich, auszusagen, dass die Grösse des nukleophilen Charakters (Stärke der Lewisbase, bei den Halogeniden auch der prozentische Ionencharakter) des eintretenden Restes die Art der Anlagerungs- bzw. Folgereaktion bestimmt. Es finden sich dabei folgende Abstufungen: keine Reaktion — lockere, reversible Anlagerung — starke, irreversible Anlagerung — sehr starke Anlagerung. Im letzteren Fall tritt bei Überschuss von R oder MeX eine Stabilisierung unter Abspaltung von $BH_3 \cdot R$ oder $MeBH_4$ ein:

$$Al(BH_4)_3 \cdot 2\,R \longrightarrow Al(BH_4)_2H \cdot R + BH_3R$$

$$[Al(BH_4)_3X_2]^{--} \longrightarrow [Al(BH_4)_2X_2]^- + [BH_4]^-.$$

Für die verschiedenen Verbindungen des $Al(BH_4)_3$ werden Strukturformeln vorgeschlagen, welche zwar noch der Bestätigung durch physikalische Messungen bedürfen, welche aber die chemischen Reaktionen richtig wiedergeben. Ein Kennzeichen dieser Strukturen ist das Auftreten von Hydrid-Einfach-Brückenbindungen, z. B. $Li[Al(BH_4)_3Cl]$:



Durch die Versuche mit $Al(CH_3)_3$ und durch Vergleiche mit anderen Arbeiten wird erneut bestätigt, dass Verbindungen des Typus AlY_3 ganz allgemein mit nukleophilen Anionen X^- reagieren können:

$$AlY_3 + Me^+X^- \longrightarrow Me^+[AlY_3X^-].$$

Durch die Versuche mit $Be(BH_4)_2$ und auf Grund anderer Arbeiten ist ferner vorauszusagen, dass Boranate allgemein mit LiH oder $LiBH_4$ Mischhydride ergeben:

$$n\,LiBH_4 + Me(BH_4)_m \longrightarrow Li_n[Me(BH_4)_{m+n}] \qquad (m+n \leq 4).$$

Schliesslich eignen sich einige der gefundenen Verbindungen dazu, Aluminiumboranat in relativ gefahrlos zu handhabende Verbindungen zu verwandeln, ohne dass die wichtigsten Eigenschaften desselben — hohe Verbrennungswärme und starke Hydrierwirkung — verloren gehen. Dies kann die technische Anwendung von $Al(BH_4)_3$ ermöglichen.

E. Literaturstellen-Verzeichnis

1) H. I. Schlesinger, R. Th. Sanderson, A. B. Burg,
J. Am. Chem. Soc. 62, 3421 (1940).
2) H. I. Schlesinger, H. C. Brown, E. K. Hyde,
J. Am. Chem. Soc. 75, 209 (1953).
3) R. A. Ogg,
Sitzungsberichte der Faraday-Gesellschaft 19, 239 (1955).
4) W. U. Neumeier,
Diplomarbeit, Univ. München 1957.
5) G. N. Schrauzer
Dissertation, Univ. München 1956.
6) E. Krause, A. v. Grosse,
Die Chemie der metall-organischen Verbindungen, Berlin 1937.
7) E. G. Rochow, D. T. Hurd, R. L. Lewis,
The Chemistry of Organometallic Compounds, New York 1957.
8) D. T. Hurd,
J. Org. Chem. 13, 711 (1948)
9) A. E. Finholt, A. C. Bond jr., H. I. Schlesinger,
J. Am. Chem. Soc. 69, 1199 (1947)
10) K. Ziegler, H. Lehmkuhl,
Ann. 589, 110 (1956)
11) A. Jahn,
Dissertation, Univ. München 1954.
12) H. Nöth,
unveröffentlicht.
13) O. Klejnot,
Dissertation, Univ. München 1955.
14) A. Stock,
Hydrides of Boran and Silicon, Ithaca New York: Cornell Univ. Press 1933.
15) O. Klejnot,
Diplomarbeit, Univ. München 1953.
16) K. Ziegler, H. Colonius,
Ann. 479, 135 (1930).
17) E. Wiberg, G. Höckele, L. Rohr,
unveröffentlicht.
18) D. M. Banus, R. W. Bragdon, A. A. Hincklex,
J. Am. Chem. Soc. 76, 3848 (1954)
19) G. Wittig, P. Raff,
Z. Naturf. 6b, 225 (1951)

20) R. Hartwimmer,
Dissertation, Univ. München 1956.
21) H. Graf
Diplomarbeit, Univ. München 1953.
22) W. Gösele,
Diplomarbeit, Univ. München 1953.

Lebenslauf

Als dritter Sohn des kaufmännischen Angestellten Wilhelm Neumeier und seiner Ehefrau Emmy, geb. Ahlmann wurde ich am 8. August 1931 in Kassel geboren. Kurz darauf zogen meine Eltern nach Lindenberg im Allgäu. Nach dreijährigem Besuch der dortigen Volksschule trat ich 1941 in die Realschule Lindenberg ein und erhielt dort 1949 den Reifevermerk. Im folgenden Wintersemester 1949/50 immatrikulierte ich mich bei der naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität München. Am 28. Februar 1953 legte ich hier die Diplom-Chemiker-Vorprüfung ab. Die folgenden zwei Semester studierte ich an der Universität Innsbruck, kehrte dann aber wieder an die Universität München zurück und bestand hier am 3. Juni 1955 das Diplom-Examen. Im Anschluss daran begann ich unter Leitung von Prof. Dr. E. Wiberg mit der Durchführung meiner Diplom- und Doktorarbeit. Seit September 1957 bin ich als wissenschaftlicher Mitarbeiter mit der Unterrichtung von Studenten betraut.